

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İPEĞİN AKRİLAT MONOMERLERLE
KOPOLİMERİZASYONU**

Emin AKÇAY

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Yurdun FIRAT**

İSTANBUL 2010

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İPEĞİN AKRİLAT MONOMERLERLE
KOPOLİMERİZASYONU**

**Emin AKÇAY
(141201520020127)**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Yurdun FIRAT**

İSTANBUL 2010

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Fizikokimya programında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım sırasında bilimsel desteğinin yanında araştırmalarım için gerekli imkanların sağlanmasında büyük yardımlarını gördüğüm ve hiçbir zaman desteğini ve katkısını esirgemeyeceğine inandığım çok değerli hocam Prof. Dr. Yurdun FIRAT'a.

Tez İzleme Komitesinde bulunan, çalışmalarım sırasında değerli görüşlerinden faydalandığım Prof. Dr. Zekiye ÇINAR' a ve Prof. Dr. Mustafa L. BERKEM'e,

Kimyasal madde desteğini ve değerli fikirlerini esirgemeyen Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR' e,

X-ışını analizlerinin yapılmasında bize laboratuvar imkanı sağlayan Prof.Dr. Niyazi ERUSLU'ya

SEM analizleri için gerekli imkanı sağlayan Prof.Dr. Gürcan ORALTAY'a,

Tez çalışmam sırasında desteğini ve yardımlarını gördüğüm Yard. Doç. Dr. Celal ÖZPINAR ve Dr. Suzan ABDURRAHMANOĞLU'na

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca başarımlarım için emek ve çaba sarfeden, tez yazım çalışmalarımda yardımcı olan ve bana olan desteğini her zaman yanımda hissettiğim eşim Hafize AKÇAY'a ve kızım Zehra Beril AKÇAY'a

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Şubat 2010

Emin AKÇAY

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	viii
YENİLİK BEYANI	x
SEMBOL LİSTESİ	xi
KISALTMALAR.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ	xviii
BÖLÜM I. GİRİS VE AMAÇ	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	2
II.1. POLİMERLERİN GENELÖZELLİKLERİ.....	2
II.2. HAYVANSAL LİFLER.....	3
II. 2. 1. Proteinler	4
II.3. İPEK.....	9
II. 3. 1. İpeğin Tarihçesi.....	11
II.3.1.1. Anadolu'da İpekçilik.....	13
II.3.1.2. İpek Yolu.....	13
II.3.1.3. Bursa İpekböceği Enstitüsü	14
II.3.1.4. Diyarbakır'da İpekçilik	15
II.3.1.5. Antalya'da İpekçilik	15
II. 3. 2. İpeğin Çekilmesi.....	16
II. 3. 3. İpeğin Eğirilmesi.....	16
II. 3. 4. İpek elyafının Bakımı Ve İpek Üretimi	16
II. 3. 5. İpek Elyafının Fiziksel Özellikleri	17
II. 3. 6. İpek Elyafının Kimyasal Özellikleri	19
II. 3. 7. İpek Elyafının Kimyasal Yapısı	20
II.3.7.1. Serisin.....	20

II.3.7.2. Fibroin.....	22
II.3.7.2.1. İpek Fibroininin Kimyasal ve Kristalin Yapısı.....	22
II. 3. 8. İpek Çeşitleri.....	30
II.4. İPEĞİN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU ÇALIŞMALARI.....	35
II. 4. 1. İpeğin Termal Karakterizasyonu İle İlgili Yapılan Çalışmalar	51
II. 4. 1. Graft Kopolimerlerin Su Tutma Özellikleri	56
II.5. REAKSİYONLARDA KULLANILAN BAŞLATICI SİSTEMLERİ.....	60
BÖLÜM III. TEZ ÇALIŞMALARI.....	62
III.1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI.....	62
III.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	62
III.1.2. Analiz İçin Kullanılan Cihazlar.....	62
III.2. ARAŞTIRMA YÖNTEMİ.....	64
III.3. ÇALIŞMA PLANI.....	65
III.3.1. Graft Kopolimerizasyon Çalışmaları	66
III.3.1.1. Yapılan Ön Denemeler.....	66
III.3.1.2. İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu	66
III.3.1.3. İpeğin Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu.	68
III.3.1.4. İpeğin Metakrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu.....	70
III.3.1.5. Graftlanma Parametrelerinin Hesaplanması.....	71
III.3.1.6. Graftlanan Örneklerde Su Tutma Kapasitesi Tayini Deneyleri.....	72
BÖLÜM IV. DENEYSEL SONUÇLAR.....	73
IV.1. İPEĞİN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU DENEY ÇALIŞMALARI.....	73
IV.1.1. İpeğin 2-Etilhekzil Metakrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deney Sonuçları.....	73
IV.1.2. İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deney Sonuçları.....	73

IV.1.2.1. Çapraz Bağlayıcı Kullanılmadan Yapılan	
Deney Sonuçları.....	73
IV.1.2.2. Çapraz Bağlayıcı Olarak MBA Kullanılarak	
Yapılan Deney Sonuçları.....	79
IV.1.3. İpeğin Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deney	
Sonuçları.....	90
IV.1.3.1. Çapraz Bağlayıcı Kullanılmadan Yapılan	
Deney Sonuçları.....	90
IV.1.3.2. Çapraz Bağlayıcı Olarak MBA Kullanılarak	
Yapılan Deney Sonuçları.....	93
IV.1.4. İpeğin Metakrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu	
Deney Sonuçları.....	99
IV.1.5. İpeğin Irg-184 Başlatıcı Sistemi Kullanılarak UV	
Cihazında Graft Kopolimerizasyonu Sonuçları.....	105
IV.2. SU TUTMA KAPASİTESİ TAYİNİ DENEYLERİ	
YÖNTEMİ.....	111
IV.2.1. Su Tutma Kapasitesinin Monomer Konsantrasyonuna	
Bağlı Değişimi	111
IV.2.2. Su Tutma Kapasitesinin Monomer Türüne Bağlı	
Değişimi.....	112
IV.2.3. Su Tutma Kapasitesinin Zamana Bağlı	
Değişimi.....	113
IV.2.4. Çapraz Bağlayıcının Su Tutma Kapasitesine	
Etkisi.....	114
BÖLÜM V. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRMELER.....	115
V.1. İPEĞİN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU	
DENEYLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	115
V.1.1. İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu	
Deneylerinin Değerlendirilmesi	116
V.1.2. İpeğin Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu	
Deneylerinin Değerlendirilmesi	121
V.1.3. İpeğin Metakrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu	
Deneylerinin Değerlendirilmesi	123

V.2. SU TUTMA DENEYLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ....	125
KAYNAKLAR.....	127
ÖZGEÇMİŞ.....	139

ÖZET

İPEĞİN AKRİLAT MONOMERLERLE KOPOLİMERİZASYONU

Graft kopolimerizasyon yöntemi ipek, yün, nişasta gibi doğal polimerik materyallerin özelliklerini geliştirmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Literatürde ipeğin özelliklerini geliştiren değişik yöntemlerin kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada ipeğin kopolimerleri, akrilik asit (AA), metakrilik asit (MeA), etil akrilat (EA) ve 2-etilhekzil metakrilat (EHMA) ile farklı başlatıcı sistemleri kullanılarak sentezlenmiştir.

İpeğin akrilik asit, metakrilik asit, etil akrilat ve 2-etilhekzil metakrila ile graft kopolimerizasyonu, seryum (IV) amonyum nitrat (SAN) başlatıcı sistemi kullanılarak geniş monomer konsantrasyonu aralığında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda çapraz bağlayıcı olarak N,N' -metilen bis akrilamid (MBA) kullanıldı. Elde edilen kopolimerler saflaştırıldı ve fourier transform infrared spektrumu (FTIR), termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), X- ışını analizi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve temas açısı testi ile karakterize edildi. Graflama parametreleri olarak monomer türü, monomer konsantrasyonu, sıcaklık ve başlatıcı sisteminin graflama verimi üzerine etkileri incelendi.

Başlatıcı sisteminin graflama üzerine etkisini incelemek için, ipeğin akrilik asitle graft kopolimerizasyonu $4,4'$ – Azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) başlatıcı sistemi kullanılarak aynı monomer konsantrasyonu aralığında 60°C 'de çalışılmıştır. SAN başlatıcı sisteminin, ACVA'dan daha yüksek bir graflama yüzdesi verdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca ırgacure-184 başlatıcı sistemi kullanılarak UV ile ipek- akrilik asit kopolimerleri de elde edilmiştir

Kopolimerlerin termal kararlılıkları incelendiğinde, graflanmış ipeğin, saf ipektten daha kararlı olduğu görülmüştür. SAN başlatıcı sisteminden elde edilen kopolimerlerin termal kararlılıklarının monomer konsantrasyonunun artması ile arttığı da gözlemlendi.

Kopolimerlerin SEM görüntüleri incelenerek ipek liflerin SEM görüntüsü ile karşılaştırıldı ve ipeğin yüzeyinde kopolimerizasyon nedeniyle meydana gelen değişiklikler saptandı.

Son olarak, elde edilen ürünlerin su tutma özellikleri de incelenmiştir. Su tutma kapasitesi deneyleri, destile su içinde gerçekleştirilmiştir. Graftlanmış ipeğin su tutma kapasitesinin saf ipekten daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Monomer konsantrasyonundaki artışın kopolimerlerin su tutma kapasitelerinde azalmaya neden olduğu bulunmuştur.

ABSTRACT

COPOLYMERIZATION OF SILK USING ACRYLATE MONOMERS

Graft copolymerization is one of the widely used methods to improve the properties of natural polymeric materials such as silk, wool, starch. In the literature, there are many studies which make use of different methods to develop silk properties. In this study, copolymers of silk obtained from with acrylic acid (AA), methacrylic acid (MeA), ethyl acrylate (EA), and 2-ethylhexyl methacrylate (EHMA) by using different initiator systems.

Graft copolymerizations of silk with acrylic acid, methacrylic acid, ethyl acrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate were carried out by using ceric ammonium nitrate (CAN) as initiator along with a wide range of monomer concentrations at the different temperatures. N, N'-Methylenebisacrylamide (MBA) was used as crosslinker in the reactions. Copolymers obtained were purified and characterized by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), and Scanning Electron Microscope (SEM), (XRD), contact angle. The effects of type of monomer, concentration of monomer, temperature, and initiator system as grafting parameters on graft yield were investigated.

In order to investigate the effect of initiator system on graft yield, graft copolymerization of silk with acrylic acid was studied by using 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) initiator system along with the same range of monomer concentrations at 60°C. It was observed that CAN initiator system gave a higher graft yield than ACVA. Also silk-acrylic acid copolymer has been obtained using Irgacure-184 photo initiator by UV

When thermal stability of copolymers was investigated, it was seen that grafted silk was more stable than pure silk. It was also observed that thermal stability of copolymer obtained from CAN initiator system increased with increasing of monomer concentration.

Finally, water retention properties of grafted products were also investigated. Water retention capacity experiments were carried out into distilled water. It was observed that water retention capacity of grafted silk was higher than that of pure silk. It was also found that increase in the monomer concentration caused a decrease in the water retention of copolymers.

YENİLİK BEYANI

İPEĞİN AKRİLAT MONOMERLERLE KOPOLİMERİZASYONU

Bu tez çalışmasında akrilik asit, metakrilik asit, etil akrilat, 2-etilhekzil, metakrilat, ile farklı başlatıcı sistemleri kullanılarak ipek liflerinin graft kopolimerleri elde edildi. İpek-akrilik asit kopolimerleri literatürde ilk defa 4,4' – Azobis(4-siyanovalerik asit) başlatıcı sistemi kullanılarak elde edildi ve Seryum(IV) amonyum nitrat başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerler ile karşılaştırıldı. Bu kopolimerizasyon reaksiyonlarında N,N' - Metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Kopolimerler FTIR, TGA, DSC, X-ışını, temas açısı ve SEM ile karakterize edildi.

İpek-metakrilik asit kopolimerleri seryum(IV) başlatıcı sistemi kullanılarak ve N,N' - Metilen bis akrilamid çapraz bağlayıcısı kullanılarak elde edildi. İpek-2-etilhekzil metakrilat kopolimerleri de seryum(IV) başlatıcı sistemi ve etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı kullanılarak elde edildi.

Ayrıca geniş monomer konsantrasyon aralığında ve değişik enstrümanlar kullanılarak Irgacure-184 başlatıcı sistemi ile ilk defa incelemeler yapılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde, elde edilen kopolimerler su tutma deneylerine tabii tutuldu. Literatürde ilk kez Türkiye'nin ipekböcekçiliği üretiminde önde gelen merkezlerinden biri olan Bursa yöresine ait ipek liflerinin su tutma yüzdeleri karşılaştırılarak monomer konsantrasyonuna karşı incelenmiştir. İpek-akrilik asit ve ipek-etil akrilat kopolimerlerinin su tutma deneyleri literatürde ilk kez Su tutma deneylerinde literatürde rastlanmayan yüksek su tutma yüzdeleri elde edilmiştir. Ayrıca su tutma kapasitesinin zamana bağlı değişimi incelenmiştir.

- %** : Yüzde
°C : Derece Santigrat
A : Başlangıçtaki elyaf ağırlığı (g)
B : Homopolimer ile birlikte olan elyaf ağırlığı (g)
C : Ekstraksiyondan sonraki ağırlık (g)
%C_g : Graft verimi
D : Monomer ağırlığı (g)
M_c : Polimer zincirinin molekül ağırlığıdır.
N : Çözücü ve polimerin toplam mol sayısı
T_g : Camsı Geçiş Sıcaklığı (K)
T_m : Erime Sıcaklığı
W_{ıslak} : Su tutan örneğin ağırlığı
W_{kuru} : Kuru örneğin ağırlığı

KISALTMALAR

AA	: Akrilik asit.
AN	: Akrilonitril.
SAN	: Seryum(IV) amonyum nitrat.
MeA	: Metakrilik Asit.
EA	: Etil akrilat.
HCl	: Hidroklorik asit.
AaM	: Akrilamid.
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi.
M.Ö.	: Milattan Önce.
M.S.	: Milattan Sonra.
MMA	: Metil metakrilat.
MA	: Metilakrilat.
GMA	: Glisidil Metakrilat.
EHMA	: 2-Etil hekzil metakrilat.
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
Ppm	: Milyonda Bir Kısım.
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
™	: Tescilli Marka (Trade Mark).
ÇB	: Çapraz Bağ
TG	: Termal Gravimetri
DTG	: Diferansiyel Termal Gravimetri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
cm.	: Santimetre
XRD	: X Ray Diffraction
µg	: Mikrogram.

G	: Gram.
Mg	: Miligram.
Kg	: Kilogram.
L	: Litre.
Pa	: Paskal.
m	: Metre.
MBA	: <i>N,N'</i> -metilen bis akrilamid
TEA	: Trietilamin
ACVA	: 4,4 ¹ – Azobis(4-siyanovalerik asit)
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EGDMA	: Etilen glikol dimetilakrilat
pH	: Ortamdaki Hidrojen İyonu Konsantrasyonunun Negatif Logaritması.

ŞEKİLLER

		<u>SAYFA NO</u>
Şekil II.1.	Keratinin α - heliks yapısı.....	6
Şekil II.2.	İpeğin β - tabaka yapısı.....	7
Şekil II.3.	İpek kozaları.....	10
Şekil II.4.	Antheraea türü kelebek çeşitleri.....	11
Şekil II.5.	İpekböceğinin evreleri.....	11
Şekil II.6.	Fibroinin Polipeptit Zinciri.....	24
Şekil II.7.	Fibroinde Yan Polipeptit Zincirlerdeki Karşıt Yönlere Bulunan Aminoasitlerle Zincirlerin Bağlanması.....	26
Şekil II.8.	Fibroinde Polipeptit Zincirlerin Oluşturduğu Topluluğun Diyagramatik Enine Kesiti.....	27
Şekil II.9.	İpek fibroininde a) Zincir profili b) Önden görünüşü c) Kristal Ünitesi.....	28
Şekil II.10.	Bir Kristal Üniteye Polipeptit Zincirlerin Yerleşimi a) Zincir Arası b) Lif Zincir Yönü c) Tabaka Arası.....	30
Şekil II.11.	ACVA nın Yapısı.....	60
Şekil II.12.	Irgacure 184 ün Yapısı.....	61
Şekil III.1.	İki Farklı Başlatıcı Sistemi Kullanılarak İpeğin Akrilik Asitle Kopolimerizasyonu Deneyinin Akış Şeması.....	68
Şekil III.2.	İki Farklı Başlatıcı Sistemi Kullanılarak İpeğin Etil Akrilatla Kopolimerizasyonu Deneyinin Akış Şeması.....	69
Şekil III.3.	İpeğin Metakrilik Asitle Kopolimerizasyonu Deneyinin Akış Şeması.....	71

Şekil IV.1.	İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik asit Konsantrasyonu İle Değişimi (SAN Başlatıcı Sisteminde) (60 °C).....	74
Şekil IV.2.	İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik asit Konsantrasyonu İle Değişimi (SAN Başlatıcı Sisteminde) (45 °C).....	75
Şekil IV.3.	İpeğin FT-IR Spektrumu.....	77
Şekil IV.4.	Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen ipek-akrilik asit kopolimerlerinin FTIR Spektrumu.....	78
Şekil IV.5.	İpeğin Akrilik Asitle (MBA Çapraz bağlı) Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN Başlatıcı Sisteminde) (60 °C).....	79
Şekil IV.6.	Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen (MBA çapraz bağlı) ipek-akrilikasit kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu (60 °C).....	80
Şekil IV.7.	İpeğin Akrilik Asitle (MBA Çapraz bağlı) Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN Başlatıcı Sisteminde) (45 °C).....	81
Şekil IV.8.	Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen (MBA çapraz bağlı) ipek kopolimerlerinin FTIR Spektrumu (45 °C).....	82
Şekil IV.9.	İpek TGA eğrisi.....	84
Şekil IV.10.	İpek-Akrilik Asit Kopolimerinin TG Eğrisi ([AA] = 1 M.)...	85
Şekil IV.11.	İpeğin DSC Eğrisi.....	86
Şekil IV.12.	İpek-Akrilik Asit Kopolimerinin DSC Eğrisi.....	86
Şekil IV.13.	İpeğin X-ışını analizi.....	87
Şekil IV.14.	İpek-Akrilik Asit Kopolimerinin X-ışını analizi.....	87
Şekil IV.15.	Yıkanmış İpeğin SEM Fotoğrafı.....	88

Şekil IV.16.	İpek-akrilik asit kopolimerinin SEM Fotoğrafi.....	89
Şekil IV.17.	İpek-akrilik asit kopolimerinin (MBA lı) SEM Fotoğrafi	89
Şekil IV.18.	İpeğin Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneğinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akrilat Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN başlatıcı sisteminde) (60 °C).....	91
Şekil IV.19	Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen ipek-etil akrilat kopolimerlerinin FTIR Spektrumu.....	92
Şekil IV.20.	İpeğin Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneğinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akrilat Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN başlatıcı sisteminde).....	93
Şekil IV.21.	Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen ipek-etil akrilat kopolimerlerinin FTIR Spektrumu.....	95
Şekil IV.22.	İpek-Etil akrilatla Kopolimerinin TG Eğrisi ([EA] = 0.5 M).	97
Şekil IV.23.	İpek-Etil akrilat Kopolimerinin DSC Eğrisi.....	98
Şekil IV.24.	İpek-Etil akrilat Kopolimerinin X-ışını analizi.....	98
Şekil IV.25.	İpek-Etil akrilat kopolimerinin SEM Fotoğrafi.....	99
Şekil IV.26.	İpeğin Metakrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneğinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN Başlatıcı Sisteminde) (60 °C).....	100
Şekil IV.27.	Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen (MBA çapraz bağlı) ipek-metakrilik asit kopolimerlerinin FTIR spektrumu.....	101
Şekil IV.28.	İpek-Metakrilik Asit Kopolimerinin TG Eğrisi ([MeA] = 0.5 M.).....	103
Şekil IV.29.	İpek-Metakrilik Asit Kopolimerinin X-ışını analizi.....	104
Şekil IV.30.	İpek-metakrilik asit kopolimerinin SEM Fotoğrafi.....	105
Şekil IV.31.	İpeğin UV ile Graft Kopolimerizasyonu Deneğinde Graftlanma Parametrelerinin Konsantrasyonu ile Değişimi	

	(Irg-184 Başlatıcı Sisteminde) (25°C).....	106
Şekil IV.32.	Başlatıcı olarak IRG-184 kullanılarak elde edilen ipek akrilik asit kopolimerlerinin FTIR Spektrumu.....	107
Şekil IV.33.	İpeğin UV ile Kopolimerinin TG Eğrisi ([EA] = 0.5 M).....	109
Şekil IV.34.	İpeğin UV ile elde edilen Kopolimerinin X-ışını analizi.....	110
Şekil IV.35.	İpeğin UV ile elde edilen kopolimerinin SEM fotoğrafı.....	111
Şekil IV.36.	Su Tutma Kapasitesinin Monomer Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	112
Şekil IV.37.	Su Tutma Kapasitesinin Zamana Bağlı Değişimi.....	113

TABLolar

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo II.1.	Keratinin yapısında bulunan aminoasitler ve oranları..... 8
Tablo II.2.	Ham ipekte bulunan maddeler ve % oranları..... 23
Tablo II.3.	Fibroinde bulunan elementlerin % oranları..... 23
Tablo III.1.	Graft kopolimerizasyon ön denemeleri..... 64
Tablo IV.1.	İpeğin 2-Etilhekzil Metakrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin 2-Etilhekzil Metakrilat Konsantrasyonu İle Değişimi..... 73
Tablo IV.2.	İpeğin SAN başlatıcı kullanılarak 60 °C sıcaklıkta yapılan deneyler..... 74
Tablo IV.3.	İpeğin SAN başlatıcı kullanılarak 45 °C sıcaklıkta yapılan deneyler..... 74
Tablo IV.4.	İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik asit Konsantrasyonu İle Değişimi (ACVA Başlatıcı Sisteminde) (60 °C)..... 75
Tablo IV.5.	İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin İpek-Akrilik asit Konsantrasyonu İle Değişimi (ACVA Başlatıcı Sisteminde) (45 °C)..... 76
Tablo IV.6.	İpeğin SAN başlatıcısı ile MBA çapraz bağlayıcı kullanılarak 60 °C sıcaklıkta yapılan deneyler..... 79
Tablo IV.7.	İpeğin SAN başlatıcısı ile MBA çapraz bağlayıcı kullanılarak 45°C sıcaklıkta yapılan deneyler..... 82
Tablo IV.8.	İpek ve İpek-Akrilik Asit Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları..... 83

Tablo IV.9.	İpek, İpek-akrilik Asit ve MBA'lı İpek-akrilik asit kopolimerlerinin temas açıları.....	88
Tablo IV.10.	İpeğin SAN başlatıcısı 60°C sıcaklıkta yapılan deneyler	90
Tablo IV.11.	İpeğin Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akrilat Konsantrasyonu ile Değişimi (ACVA Başlatıcı sisteminde) (60 °C).....	91
Tablo IV.12.	İpeğin SAN başlatıcısı ile MBA çapraz bağlayıcı kullanılarak 60°C sıcaklıkta yapılan deneyler	93
Tablo IV.13.	İpeğin Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akrilat Konsantrasyonu ile Değişimi (ACVA Başlatıcı sisteminde) (60 °C).....	94
Tablo IV.14.	İpek ve İpek-Etil akrilat Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları.....	96
Tablo IV.15.	İpek, ipek-etil akrilat kopolimerlerinin temas açıları.....	98
Tablo IV.16.	İpeğin SAN başlatıcısı ile MBA çapraz bağlayıcı kullanılarak 60°C sıcaklıkta yapılan deneyler.....	100
Tablo IV.17.	İpek ve İpek-metakrilik asit Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları.....	101
Tablo IV.18.	İpeğin IRG-184 başlatıcısı ile UV cihazı kullanılarak oda sıcaklığında yapılan deneyler.....	105
Tablo IV.19.	İpek ve İpek-metakrilik asit Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları.....	108
Tablo IV.20.	Değişik monomer konsantrasyonlarındaki örneklerin su tutma yüzdeleri.....	112
Tablo IV.21.	Monomer türüne göre su tutma yüzdesi değişimi.....	112
Tablo IV.22.	Su tutma kapasitesinin zamana bağlı değişimi.....	112
Tablo IV.23.	Çapraz bağlayıcının su tutma kapasitesine etkisi.....	114

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

Doğal ipek lifleri, kökeni Uzak Doğu (Çin ve Japonya) olan Bombyx mori adı verilen ipek böceğinin salgısıdır. İpek, kullanılan tek doğal kesiksiz elyaftır. Büyük ölçüde yetiştirilen ya da doğada bulunan ipekböceklerinin kozalarından elde edilen doğal, protein kökenli salgı ürünü elyaf olan ipek, endüstride önemli kullanım alanları olan hayvansal bir lifdir.

İpek uygarlığın ilk ve en eski devirlerinden beri yumuşaklığı, parlaklığı, güzelliği ve bütün bunlardan kaynaklanan albenisiyle tekstil hammaddeleri arasında önemini ve güncelliğini daima korumuştur.

Bu tez çalışmasında bir protein olan ipek lifleri kullanılmıştır. İpeğin özelliklerini geliştirmek için çeşitli kimyasal reaksiyonlar yapılmaktadır. Bu reaksiyonlardan biri de graflama reaksiyonudur. Başlatıcı olarak serbest radikaller kullanılarak; ipek üzerine vinil ve akril monomerler graft kopolimerler oluştururlar. Oluşan polimerler, IR, SEM, TGA, DSC, XRD ve temas açısı ile tanımlanır. Tez çalışmasında farklı monomerler ve başlatıcı sistemleri kullanılarak ve reaksiyon şartları değiştirilerek elde edilen hayvansal liflerin kopolimerleri spektroskopik, termal yöntemlerle karakterize edilerek, özellikleri açısından incelenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde, elde edilen kopolimerler su tutma deneylerine tabii tutuldu. Literatürde ilk kez Türkiye'nin ipekböcekçiliği üretiminde önde gelen merkezlerinden biri olan Bursa yöresine ait ipek liflerinin su tutma yüzdeleri karşılaştırılarak monomer konsantrasyonuna karşı incelenmiştir. Su tutma deneylerinde literatürde rastlanmayan yüksek su tutma yüzdeleri elde edilmiştir.

Bütün bu çalışmalar daha önceki çalışmalarımızın ve yakın zamanlı literatür bilgilerinin ışığında laboratuvarımızda geliştirdiğimiz yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Elde ettiğimiz ürünler gösterdikleri özelliklere göre sınıflandırılarak uygun kullanım alanları için geliştirilerek endüstri ve diğer alanlar açısından ülke ekonomisine de katkı sağlayacağını ümit etmekteyiz.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. POLİMERLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Polimerler birbirine kimyasal bağlarla bağlanmış, fonksiyonlu grup / birim içeren basit moleküllerin (monomer) uygun şartlarda farklı birimlerle kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturdukları makromoleküllerdir. Monomer birimlerinin birleşerek polimer molekülünü meydana getirdikleri bu reaksiyona da polimerizasyon adı verilir.

Polimerler, genel anlamda doğal ve yapay olarak iki kısma ayrılır. Doğada bulunan ve yaşamın temel maddelerinden olan, selüloz, nişasta, proteinler, doğal kauçuk, polifosfatlar, yün ve ipek doğal polimerlere örnek olarak verilebilir.

Yapay (sentetik) polimerler laboratuvar ve endüstride çeşitli reaksiyonlarla elde edilirler. Carothers [1] polimerizasyonu kondenzasyon ve katılma polimerizasyonu olarak iki gruba ayırmıştır. Daha sonra Flory [2] yaptığı sınıflamada basamak reaksiyonu ve zincir reaksiyonu polimerizasyonu olarak yine iki gruba ayırmıştır. Kondenzasyon (basamak) polimerleri, değişik sayıda yinelenen birim içeren moleküllerdeki fonksiyonel grupların birbiri ile reaksiyona girmesi sonucu oluşur, bu fonksiyonel gruplar genellikle karboksil, ester, amin, alkol gibi kolaylıkla reaksiyona giren gruplardır. Katılma (zincir) polimerleri ise, katılma reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan birbirine eklenmesi ile oluşur.

İki veya daha fazla monomerin reaksiyona girmesi ile elde edilen polimerlere kopolimer adı verilir. Bu tür reaksiyonlara da kopolimerizasyon denilir [3]. İki monomerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok değişik özelliklerde kopolimerler hazırlanabilir. Kopolimerler monomer birimlerinin zincir üzerinde sıralanış özelliklerine göre; ardarda, rastgele, blok ve graft kopolimerler olarak gruplandırılırlar.

Graft kopolimerler, bir polimer ana zincirinin belirli yerlerinde aktif merkezlere başka monomerin katılarak yeni zincirler meydana getirmesi ile elde edilirler. Basit gösterilişi aşağıdaki gibidir. Graft kopolimer hazırlanmasından

yararlanılarak tabii veya yapay polimerlerin yapısı istenilen özelliklere göre değiştirilebilmektedir [4].

AAAAAAAAAA
B B
B B
B B
B B

A, B iki farklı monomerden oluşmuş polimerlerdir.

Polimer ana zincirine bağlanmış yandalların başka ana zincire bağlanmasıyla çapraz bağlı polimerler oluşur. Polimerde dallanmanın olması polimerin çözünürlüğünü düşürür. Çapraz bağlı polimerler çözünmeyip veya az çözünerek çözücüyü emerek şişerler. Eğer çapraz bağlı polimerler su ortamında şişerlerse buna jel ya da hidrojel denir. Hidrojeller 3 boyutlu hidrofilik çapraz bağlı polimerlerdir.

Doğal polimerik maddeler yiyeceklerin, giyeceklerin, temel ögesidir. Doğal polimerlerden selüloz ağaç ve bitkilerde; protein 'keratin' olarak insanda saç ve tırnaklarda, hayvansal liflerde bulunur.

II.2 HAYVANSAL LİFLER

Tekstilde kullanılmak amacıyla hayvanlardan elde edilen lifler bu sınıfa girer. Bu sınıftaki bütün liflerin yapı taşının, hayvansal organizmanın da yapı taşı olan protein olması nedeniyle bu liflere protein lifleri denir. Hayvansal lifler, kıl kökenli ve salgı kökenli olmak üzere iki alt sınıfa ayrılır. Kıl kökenli lifler sınıfında, koyundan elde edilen yün başta gelir. Koyundan başka çeşitli hayvanların kılları da tekstil elyaf olarak kullanılır. Salgı kökenli lif ise, ipek böceğinden elde edilen doğal ipektir.

Hayvansal liflerin yapı taşı olan protein hakkında, yapı ve özellikler bakımından gerekli bilgilerin, hayvansal liflerin incelenmesinden önce bilinmesi gerekir. Böylece hayvansal liflerin bazı özellikleri, protein hakkında edinilen bilgilerle açıklanabilir.

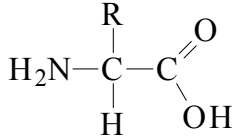
II.2.1. Protein

Proteinler çeşitli aminoasitlerin birleşmesinden oluşmuş ürünlerdir. İnsan, hayvan ve bitkilerin bünyelerinde bulunan çeşitli proteinler de aminoasitlerin değişik şekillerde sıralanması ve birbiriyle birleşmesi sonunda meydana gelirler.

Proteinler bir bünyeye besin maddesi olarak girip çeşitli etkiler sonucu aminoasitlere kadar parçalandıktan sonra bu aminoasitler metabolizma sonucu bir takım bünyeye gerekli proteinlere çevrilirler.

Doğada bulunan proteinler yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Elementer analizlerinde karbon, hidrojen, oksijen, azot yanında az miktarda kükürt ve fosfor bulunur. α -Amino asitlerin polimerleşmesi ile oluşan proteinler, yumak veya iplik şeklinde polimerler halindedir.

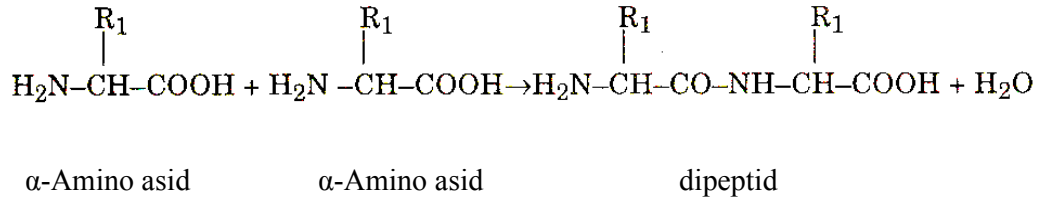
Proteinlerin monomerleri olan α -amino asitlerin moleküllerinde 2 karbon atomunda $-NH_2$ amino grubu vardır. Genel formülleri aşağıdaki gibidir.



Formülde R ile gösterilen kısım, alifatik ve aromatik gruplar içerebilen çeşitli yapıda gruplardır ve yan zincir olarak isimlendirilirler. Alanin, arginin, aspartik asit, sistin, glutamik asit aminoasitlere örnek verilebilir.

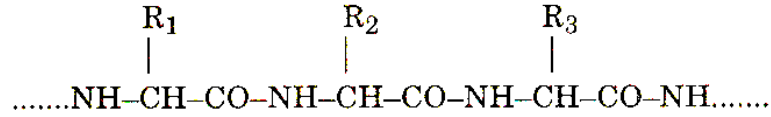
Formülde görüldüğü gibi, aminoasitlein karakteristik grupları olan $-NH_2$ ve $-COOH$ her molekülde vardır. Genel formülde molekülün R ile gösterilen kısmı, her aminoasidde farklıdır. Böylece R' leri farklı birçok aminoasid molekülü bulunabilir.

α -Amino asitler, birbirleri ile bir molekül su ayrılması ile oluşan kondenzasyon reaksiyonları verirler. Bu reaksiyon sonucunda iki molekül arasında peptid bağı veya amid bağı ($-CO-NH-$) adı verilen bir kovalent bağ meydana gelir. İki molekül amino asidden oluşan bu bileşiğe de dipeptid denir.



Peptidleşmede aminoasid sayısı arttıkça, elde edilen bileşiklerin adı da değişir. 4-10 amino asidden oluşan peptide oligopeptid, 10-100 aminoasidden oluşanlara polipeptid, daha fazla aminoasid içerenlere ise protein denir. Proteinlerin mol ağırlıkları 17000 – 68000 arasındadır.

Proteinlerin genel formüllerini aşağıdaki şekilde gösterebiliriz.

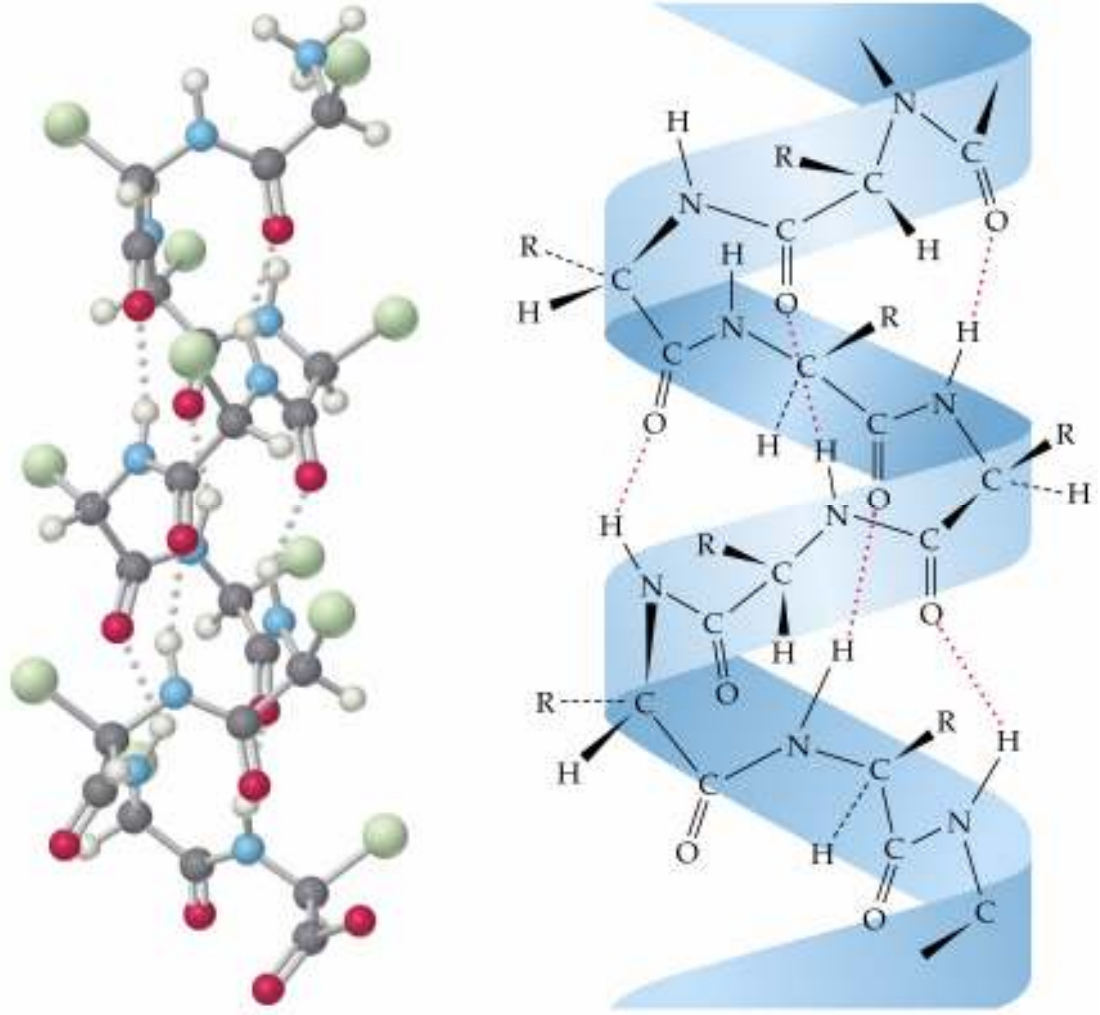


Aminoasitlerin, farklı oranlarda ve değişik düzenlenmeleri ile çeşitli proteinler oluşur. Örneğin kas dokuyu oluşturan miyosin, kan dokuyu oluşturan globin, saç dokuyu oluşturan keratin ve kemik dokuda bulunan jelatin, doğada belli sayıda buluna amino asidlerin belirli oranlarda ve belirli düzene göre birleşmeleri ile oluşur.

Protein zincirlerindeki amid grupları (–CO–NH–) , zincir içinde veya zincirler arasında H – köprüleri oluşturabilir. Bu köprüler, zincirdeki bir karbonil grubu (–C=O) ile; bir amino –NH₂ veya imino –NH– grubu arasında meydana gelir.

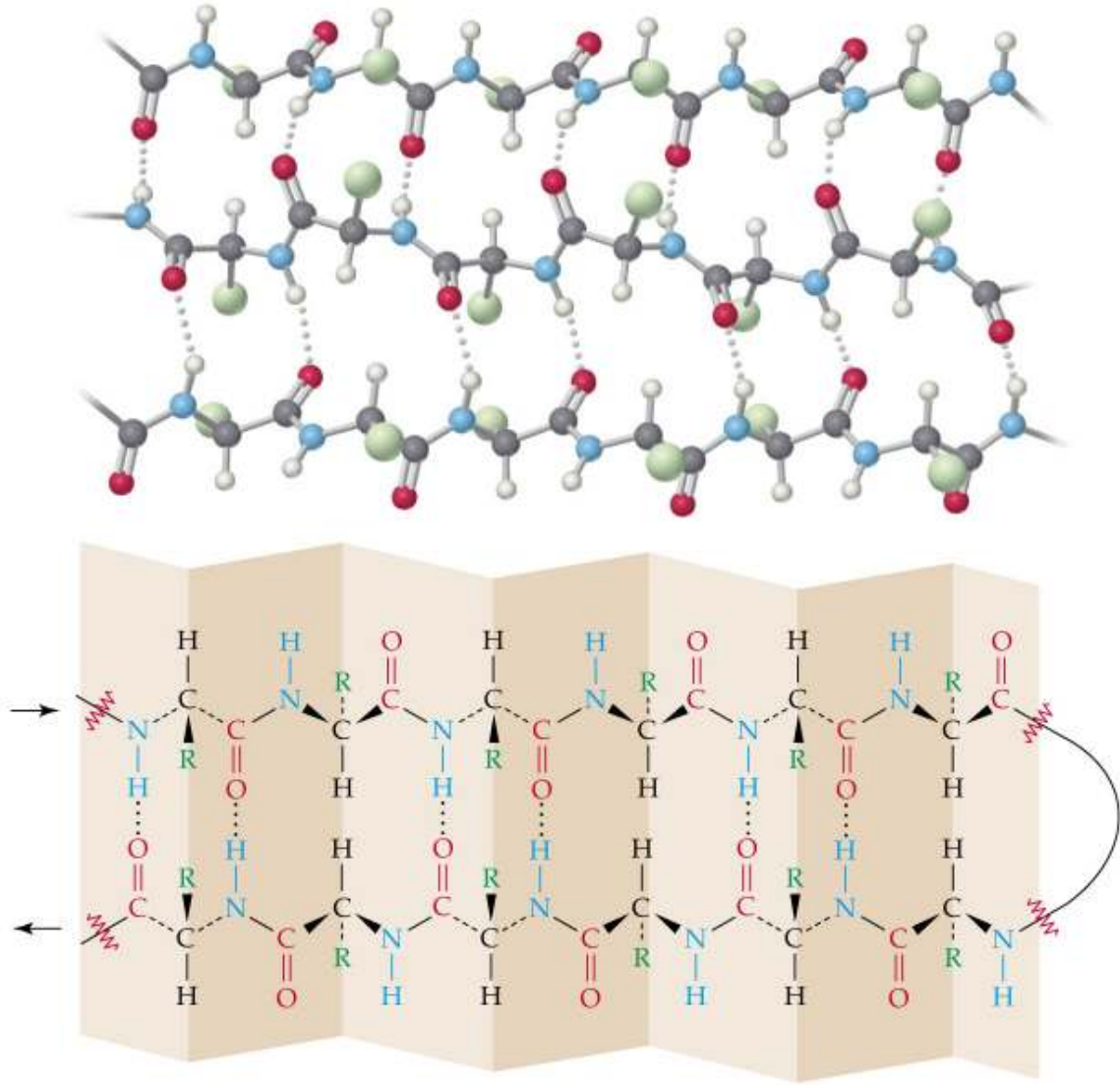
Bu hidrojen köprüleri, protein zincirlerinin farklı şekilde düzenlenmesine sebep olur. Bu şekillerden iki tanesi en dayanıklı olanlarıdır.

α -Helezon şekli: H – köprüleri aynı protein zinciri içinde oluşursa, zincirin düşey bir eksen etrafında helezon şeklinde kıvrılmasına sebep olur. Bu yapıya α -helezon şekli denir. H – köprüleri 4 aminoasidde bir tekrarlanır. Kas dokuyu oluşturan miyosin, kanda bulunan fibrinojen ve yünde bulunan α – keratin’ in yapısında görülür.



Şekil II.1. Keratinin α - helezon yapısı

β -Helezon şekli: H – köprüleri farklı protein zincirleri arasında meydana gelebilir. Zincirin zikzak şekilde dizildiği bu şekilde R yan grupları aynı veya zıt yönde sıralanabilir. Aynı yönde sıralanmışsa paralel zıt yönde sıralanmışsa antiparalel yapı görülür. β -şeklindeki proteinler ipek fibroini ve kuş tüyünde bulunan β - keratindir.



Şekil II.2. İpeğin β - tabaka yapısı

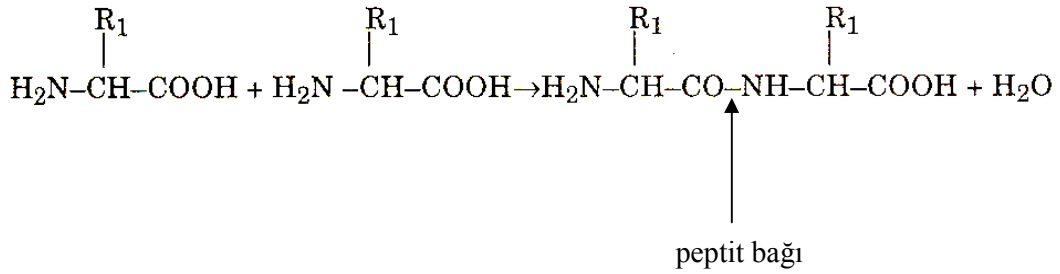
β -Helezon şeklinde protein zinciri gerilmiş haldedir. Bu yapı molekül içi değil, paralel protein zincirlerindeki moleküller arası hidrojen bağları ile sabitleştirilir. Proteinlerde α -şeklinin β - şekline dönüşmesi mümkündür. Genellikle α -şekilleri β - şekillerine göre daha kararlıdır, dolayısıyla β - şekilleri α -şekline dönmeye yatkındır. Keratinde de α -şekli daha dayanıklıdır. Orjinal haldeki elyafta keratin α -şeklindedir.

Tablo II.1. Keratinin Yapısında Bulunan Aminoasitler Ve Oranları

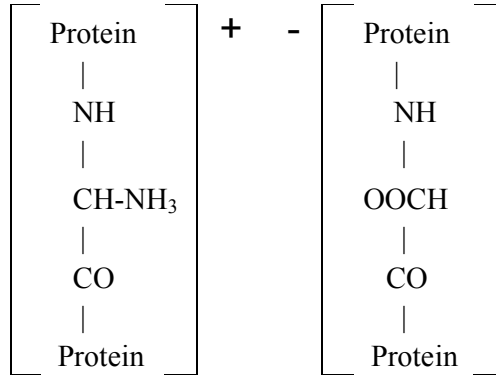
Alanin	% 4.4 – 5.5
Arginin	% 7.1 – 10.4
Aspartik asit	% 6.2 – 7.3
Sistin	% 11.0 - 13.1
Glumatik asit	% 12.2 – 16.0
Glisin	% 5.8 -6.5
Lösin	% 7.6 – 8.1
Pirolin	% 7.5 – 8.1
Serin	% 9.5 – 11.5
Treonin	% 6.6 – 7.0
Tirosin	% 4.0 – 6.1

Bunların dışında çok az miktarda olmak üzere valin, histidin, izolösin, lizin, metionin, fenilalanin, histidin, izolösin, lizin, metionin, fenilalanin, histidin, izolösin, lizin, metionin, fenilalanin gibi amino asitlerde keratinin bileşiminde bulunur.

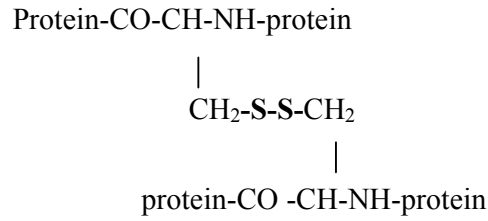
i. Peptid bağları: Aminoasitlerin polimerleşmesi sırasında oluşturdukları kovalent bağlardır. Bir aminoasidin karboksil grubu ile diğer amino asidin amino grubu arasında bir molekül su ayrılması ile meydana gelir.



ii. Tuz bağları: Amino asit birimlerinde bazı R yan grupları asidik (-COOH) veya bazik gruplar (NH₂) içerir. Uzun protein zinciri üzerinde peptidleşmeye katılmayan karboksil ve amino grupları varsa, serbest kalan bu gruplar birbirleri ile tuz yapısında bağlar oluşturur. Bu bağlar iyonik karakterdedir. Bu tür bağlar protein zincirlerini birbirlerine yan bağlarla bağlamış durumdadırlar.



iii. Sistin bağları: Keratin zincirinin yapısına iştirak eden sistinde, iki amino asid ve iki karboksil grubu vardır. Bu iki grup, protein oluşturmak üzere diğer amino asidlerle birleşip, peptid bağlarını meydana getirirler. Bu bağlanma sırasında –S–S– grubu iki protein zinciri arasında kalır. Böylece iki zincir arasında yeni bir köprü oluşur. Sistin bağları ayrıca aynı protein zinciri üzerinde de bulunabilir.



iv. Hidrojen köprüleri: Keratin zincirindeki amid –CO–NH– grupları kolayca hidrojen köprüleri oluştururlar. Zincirdeki karbonil C = O grubu ile imino –NH– grubu arasındaki H- köprüsü, aynı protein zincirinde meydana gelirse α -şekli; karşılıklı polimer zincirleri arasında oluşursa ipeğin de yapısını oluşturan β -şekli oluşur [5-10].

II.3 İPEK

Doğal ipek lifleri, kökeni Uzak Doğu (Çin ve Japonya) olan Bombyx mori adı verilen ipek böceğinin salgısıdır. İpek, bilim dilinde Lepidoptera takımının Bombycidae familyasının Bombyx cinsine ait Bombyx mori diye bilinen ve dut yaprağı ile beslenen tırtıl türünden bir böceğin, yaşam evrelerinden birisini geçirmek üzere örmüş olduğu kozadan, uygun şartlarda çekilerek elde edilen bir tekstil

hammaddesidir. Bu hammadeyi kullanıp, insan yaşamında tüketilebilen duruma getiren üretim aşamalarının hepsi İpek Sanayi'ni oluşturur.

Hayvansal elyaf arasında ipeğin önemli bir yeri vardır ve salgı türü elyaf sınıfına girer. İpek büyük ölçüde yetiştirilen ya da doğada bulunan ipekböceklerinin kozalarından elde edilen doğal, protein kökenli salgı ürünü elyafıdır.

İpek, kullanılan tek doğal kesiksiz elyafıdır. İpek, ipekböceğinin kozasını oluşturan birbirine yapışık kesiksiz iki filamentten meydana gelir. İpek çeşitli ipek böceği kurtlarının larva haline geldikleri kozadan elde edilir. İpekböceği; ipeği başındaki küçük deliklerden iki ince akıntı halinde yoğun sıvılar salgılayarak yapar.

Bir kozada 1000-2500 m elyaf bulunmaktadır. Ancak her bir kozadan 500-1400 m uzunluğunda filaman halinde kesintisiz ipek elyafı sarılır. Eğrilmiş ipek iplikler yırtık kozalardan kalitesi düşük olan, kozanın baş ve son kısımlarından çeşitli işlemler esnasında makine etrafında biriken artık ipekten elde edilen kısa elyafı yapılırlar. Ştapel yapay elyaf yapımında sağlam filamentler istenilen uzunluklarda kesilirler. Fakat ştapel ipek, sağlam filamentlerin kesilmesiyle değil, artık ipekten elde edilir.



Şekil II.3. İpek kozaları



Şekil II.4. Antheraea türü kelebek çeşitleri [15]



Şekil II.5. İpekböceğinin evreleri [15]

II.3.1. İpeğin Tarihçesi

İpek M.Ö. 2600 yıllarında Çin'de biliniyor ve üretiliyordu. Çin'de dokunan ipekli kumaşlar ipek yolu üzerinden Yakın Doğu ve Avrupa'ya uzanıyordu. Çinliler ipeğin üretimini uzun süre sır olarak sakladılar ve ipek üretiminin tekeli ellerinde tuttular.

Çin; ipek böceklerinin kültüre alındığı ve kozalardan ilk ipek çekildiği yerdir. Söylentiye göre, İmparator Hoang-ti zamanında saray bahçesinde bir tırtılın dut yaprağı yediğini ve bir koza ördüğünü görmüş ve bunun araştırılmasını istemiştir.

Bunun üzerine, Çin İmparatoriçesi Si-Lung Chi M.Ö. 2698 yılında ipeği ipekböceğinden keşfetmiş ve kozaları sıcak suya batırıp çektiği ipekle kendisine bir elbise yapmış.

Çin'de gizli olan ipek üretimi M.S. 300 lerde Japonya ve Hindistan'da öğrenilmiştir. O zamanlarda Çin'de ipekböceği tohumu çıkaranlar ölümle cezalandırılmış. Ölümü göze alan iki Bizanslı keşiş, M.S. 555 yılında asalarının içini oyup buraya koydukları ipekböceği tohumlarını Bizans'a getirmişlerdir.

İpek her zaman değerli ve lüks bir tüketim malı olmuştur. M.S. 16 yılında Roma Senatosu tarafından ipek kumaş kullanımı yasaklanmış. M.S. 369 yılında ise ipek dokumacılığının kadınların dışındakilere yasaklanmasına ilişkin bir karar çıkarılmıştır.

İmparator Justinian (527-565) kendi döneminde devlete ait dokuma atölyelerini geliştirmiş ve ipekli dokumacılık devlet tekeline alınmıştır. İpek üretimi bu dönemde Marmara bölgesinde İstanbul, Yalova, İznik, Mudanya, Gemlik ve Bursa çevresinde yaygın hale gelmiştir. Hatta Çanakkale boğazı çevresinde Tekirdağ'a yerleşmiş Ege Denizi ve Akdeniz yoluyla Avrupaya geçmiştir.

İpekböcekçiliğinin Tibet yoluyla Hindistan ve İran'a geçişinde bir çinli prenses rol oynamıştır. M.S. 319 yılında Cotan hakani ile evlenen bir Çin prensesi Türkistan diyarında da aynı ihtişamı devam ettirmek amacıyla saçları arasına gizlediği ipekböceği yumurtalarını ve dut tohumlarını Çin'den çıkarmayı başarmıştır.

Orta Asya ve İran, Müslümanların eline geçmesiyle ipek yolunun denetimi ve ipek ticareti el değiştirir. İpek 8. yüzyılda Müslümanlar tarafından ilk kez İspanya'da üretilmeye başlanmıştır. Buradan 12. yüzyılda Fransa ve İtalya'ya yayılmıştır. Daha sonraki yıllarda Fransa Kralı 1. François Lyon'da bir ipek dokuma imalathanesi kurarak ipeği devlet tekeline alır. İpek Fransa ve İtalya'dan Almanya İngiltere ve Rusya'ya, 19. yüzyılın sonlarında da A.B.D deki Michigan, California ve Florida bölgelerine ulaşır.

Türkçedeki ipek sözcüğü Kıpçak Türkçesindeki YİPEK sözcüğünden gelir. Aynı zamanda ipeğin ak anlamında kullanılması da Doğu Türkçesindeki AGHİ sözcüğünden gelir.

Yabani ipekböceği (*Antheraea pernyi* ve *antheraea mylitta*) doğada bulunur. Buradan elde edilen ipeğe yabani ipek veya Tussah adı verilir fakat ekonomik bakımdan önemsizdir.

Örümcek ipeğinden de yararlanılmaya çalışılmıştır. Fransa’da 1710 da Bon de Languedoc örümcek kozalarında ürettiği iplikten elde ettiği eldiven ve çorapları Academie des Sciences’a sunmuştur. Örümcek ipeği günümüzde inceliği, düzenliliği, sağlamlığı ve nem ile sıcaklık değişmelerine karşı, dayanıklılığı nedeniyle optik araçlarda + işaretinin oluşturulmasında kullanılır. [12]

II.3.1.1. Anadolu’da ipekçilik

İpek çağlar boyunca önemini korumuştur. Bunun başıca nedenleri bir lüks tüketim maddesi olarak aranması, ‘yükte hafif pahada ağır’ olduğundan taşınmasındaki kolaylık ve ticaretinin getirdiği yüksek karıdır. Ortaçağda ve sonrasında ipek ve ipekli ürünler uluslararası ticaretle önemli bir yer tutmuştur.

II.3.1.2. İpek Yolu

İpek, ülkelerin siyasal ve ekonomik yaşamlarında önemli rol oynamış, ünlü İpek Yolu çeşitli devletleri yönlendirdiği gibi aralarında sorunların çıkmasına da neden olmuştur. Tarihin ilk çağlarından itibaren insanlığın hizmetine açılmış olan İpek Yolu binlerce yıl üzerinden çeşitli din, dil, ırk, kültür ve medeniyetlere mensup birçok insan tarafından kullanılmıştır. Uluslararası ilişkilerde önemli bir yer tutan Asyanın bu en eski askeri ve ticari ulaşım yolu olan İpek Yolu adını, Çin’den batıya doğru birçok ülkeye gönderilen ipeğin bu yolla sevk edilmesi dolayısıyla almıştır. Hatta bir Asya özdeyişi ‘Gökyüzünde Samanyolu Yeryüzünde İpek Yolu evrendeki en büyük iki yoldur’ şeklinde ipek yolunun önemini ortaya koymuştur. İpek sanayi bu ipek yolu çevresinde gelişmiştir.

İpek yolu 8. yüzyılda Anadolu’da Erzurum, Erzincan ve Sivas’tan geçerek Konya’ya ulaşırdı. İpek 14. yüzyılda Erzurum-Erzincan-Tokat-Amasya yoluyla Bursa’ya gelmeye başladı. 15. yüzyılda Bursa İran’dan ithal edilen ham ipeğin başlıca ticaret merkezi olmuştur. Kayıtlar 15. yy. Bursa’sının bugünün Milano’suna denk bir lüks giyim merkezi olduğunu, bilinen dünyanın her yerine ipek kumaş ihraç ettiğini göstermektedir.

Anadolu’da ipekçiliğin geçmişi çok eskilere dayanmakla birlikte özellikle 16. yüzyılda Osmanlı İmparatorluğunun genişlemesi ve yaşam koşullarının artmasına paralel olarak ipekli kumaş talebi artmıştır. Başlangıçta ipekli kumaşlar Çin ve İran’dan satın alınmaktaydı. Fakat daha sonra (16. yüzyılın başından itibaren) ipek ticareti Osmanlıların eline geçti. Öyle ki Hindistan’a kadar uzanan bir ticaret ağı

kurmayı başardılar. Anadolu'ya getirilen ipeğin bir bölümü burada işlenirken bir bölümü de İtalya ve öteki Avrupa ülkelerine ihraç edilmiştir. Özellikle bu dönemde İtalyan ipekli dokumacılığının da gelişmesi sonucunda çok sayıda Venedikli, Floransalı ve Milanolu tüccar Anadolu'ya ve özellikle Bursa'ya gelmeye başladılar. Bunları Macarlar, Lehler ve Ruslar izledi...

O dönemde Bursa önemli bir ipek ticareti merkezi olduğu gibi aynı zamanda önemli bir ipekli dokumacılık merkeziydi.

1800' lı yılların ortalarında (1840) ülkemizde ipekböcekçiliğinde ayrıca büyük bir gelişme kaydedilmiş ve Bursa'da basit el mançınıklarıyla çekilen ipekler Avrupaya ihraç edilmeye başlanmıştır. 1845 yılında Bursa'nın Kayabaşı semtinde ilk defa 60 mançınıklı ve buharla işleyen bir filatör tesisi kurulmuş ve bunu 100 mançınıklı ve buharla işleyen o zamanda modern sayılabilecek ikinci bir tesis izlenmiştir. 1852 yılına gelindiğinde fabrika sayısı 40 a çıkmıştır [13]

II.3.1.3. Bursa İpekböceği Enstitüsü

İpekçilik mektebi ya da Tohum mektebi de denilen bu enstitü bugün hizmet vermese de Bursa ilinin Yıldırım ilçesinde 1888 yılında açılmış ve kentin kültüründe o dönemlerde önemli bir yer tutmuş bir eğitim kurumudur.

Sanayileşmenin hızına ulaşmaya çalışan ipek üretiminin karşısına hastalık çıkmıştır. 1856 yılında Fransa'da ortaya çıkan sonra İtalyaya ve Avrupanın diğer kentlerinde görülen Peprin (Karabatan) hastalığı Bursa'ya da sıçramıştır. Ayrıca Süveyş Kanalı'nın açılmasıyla Avrupa piyasalarına gelen ucuz Çin ve Japon ipekleri nedeni ile yurdumuzda ipekböcekçiliği gerilemeye başlamıştır.

1870 yılında Pasteur tarafından bulunan hastaliksız tohum üretim metodu ile gerileyen ipekböcekçiliğimiz tekrar canlanmıştır. Hatta bu dönemde Pasteur ile yapılan birebir görüşmeler üzerine Fransa'da Montpellier İpekböcekçiliği Enstitüsü'ne bir öğrenci gönderir.

İşte bu ortamda Bursada yaygın olarak yapılan ipekböcekçiliği konusunda eğitim veren bir kurum oluşturulmasına karar verilir. Ahmet Vefik Paşa'nın valiliği döneminde başlatılan girişimler sonucunda 2 Nisan 1888 tarihinde Şehreküstü Mahallesinde o zamanki adıyla Harir Darüttalimi adı verilen mektep (okul) açılır. 1889 yılında ilk mezunlarını veren okul daha geniş yer olan Semtbaşı semtine taşınır. Okul 1894 yılında Maksev civarında inşa edilen bir binaya taşınarak adı; İpek Böceği Enstitüsü olur.

Enstitünün başına Pasteur'un yanında yetişen Kevork Torkumyan getirilir. Osmanlı bursuyla okutulan Torkumyan Pasteur usulü tohum üretimi konusunda Bursada başarılı hizmetler görerek çok sayıda öğrenci yetiştirmiştir. Bu okul sadece Bursa'nın ipek üretimi için gerekli tohumu değil, Balkan'lara, Anadolu'ya hatta Ortadoğu'ya tohum sevkiyatları yapılmıştır. Tohum üretimi ve ipek böceği beslenmesi üzerine çalışan bu okuldan, 1897'si yabancı olmak üzere 5000 den fazla öğrenci yetişmiştir.(Celal Bayar da bu okulun mezunları arasındadır.)

1976 yılına kadar ipekböcekçiliği konusunda hizmet veren bu yapının birinci katında bir idari oda, bir laboratuvar, iki kuluçka odası, bir koza kurutma salonu, bir sınıf ve bir yemek hane bulunmaktadır. Binanın ikinci katında iki böcek hane, bir kelebek hane ve bir müze, üçüncü katında ise yatakhane, lavabo ve dinlenme odaları bulunmaktadır. Ayrıca binaya yerden ısıtılmalı kalorifer tesisatı kurulmuştur. Mülkiyeti Milli emlakta Kullanımı Milli Eğitimde kendisi ise maalesef metruk haldedir. 2003 yılında bir yangın geçirmiş ve yapının bir bölümü ciddi hasar almıştır [17].

II.3.1.4. Diyarbakır'da İpekçilik

Diyarbakır bölgesi ipek koşulları bakımından ipekçiliğe çok uygundur. Bu bölgede ipekçiliğin geçmişi 6. yüzyılda Bizans İmparatoru Justinien'in girişimlerine kadar uzanır. 1. Dünya savaşı öncesinde 1909 yılında İmparatorluğun yaş koza üretiminin günümüzdeki Türkiye sınırları içine düşeni 9000 ton dolayında olup bunun üçte biri Diyarbakır ve çevresinde üretiliyordu. Bunun yanında da İran ve Kafkasya'ya önemli oranda tohumda ihraç ediliyordu. Savaş başlamadan bin dolayında ipekli dokuma tezgahı vardı. Maalesef 1. Dünya Savaşı sonunda burada ipekçilik çökmüştür. [11-17].

II.3.1.5. Antalya'da İpekçilik

İpeğin Akdeniz ve çevresinde yayılmasında özellikle Arapların istila hareketleri ile Venedik ve Cenova'luların bu konuda yaptıkları ticaretin büyük rolü vardır. Avrupa'ya Akdeniz yoluyla geçen ipekçilik Avrupa'da iklim ve şartların uygun olması nedeniyle özellikle İtalya ve Fransa'da Balkanlarda ise Yunanistan ve Bulgaristan'da üretilmeye başlanmıştır.

Bilindiği gibi Ülkemiz, iklim ve topoğrafik koşulları ile sosyal yapısı bakımından ipekböceği yetiştiriciliğine çok elverişlidir. İpekböceğinin tek besin

kaynağı dut ağacının (*Morus alba*) ülkenin hemen her yöresinde yetiştirilebilmesi, ürünün yaklaşık 40 gün gibi kısa bir sürede elde edilmesi bu faaliyetin önemli üstünlükleri arasında sayılabilir. Yurdumuzda başta Bursa olmak üzere Bilecik, Sakarya, Balıkesir, Diyarbakır, İzmir ve Antalya'da ipekböcekçiliği yaygın olarak yapılmaktadır. Ancak bu iller arasında en erken ürün alınan bölge özelliğini taşıya Antalya ilinin gerek coğrafi konumu ve gerek iklim özellikleri bakımından diğer illere göre avantajları bulunmaktadır [18].

II.3.2. İpeğin çekilmesi

İpek kozalardan ipeği çekmeden önce kozaların ipekböceği tipine, büyüklüklerine, renklerine ve elde edildikleri bölgelere göre dikkatle ayrılmaları gereklidir. Kozadan ipeğin çekilmesinde yani ham ipeğin elde edilmesinde, kozalar önce kaynatılır. Kaynatma işleminde sıcaklık ve zaman çok önemli olup çok iyi ayarlanmalıdır. Genellikle sürekli çalışan bir pişiricide işlemin ortasında kozalara soğuk su püskürtülür. Soğuk su buharın kozada yoğunlaşmasına ve bunun sonucunda suyun kozaya girerek kozanın hemen tümünü doldurmasına neden olur. Kaynatma işleminden sonra kozalar fırçalanır ve çıkan uçlar alınıp birleştirilerek porselen gaytlardan geçirilir.

II.3.3. İpeğin eğirilmesi

Kozadan elde edilen ipek dokuma ve dikiş için uygun olmadığından büküm verilerek ikiye katlanır. Filament sayısı veya büküm biçimine göre çeşitli ipek iplikleri vardır; ibrişim-krep- organze. İbrişim; iki, üç veya daha çok sayıda ipliğin santimetrede 1-2 büküm olacak biçimde bükülmesiyle elde edilir. Krep; Çok bükümlü ipliklidir. Santimetredeki büküm sayısı 4 iplik için 25, üç iplik için 30 ve iki iplik için 40 dır. Organze ise iki kez bükülmüş ipliklidir.

II.3.4. İpek elyafının bakımı ve ipek üretimi

İpekböceğinin bakımı ve ipek üretimi çok dikkat ve uzmanlık isteyen bir iştir. Dişi ipekböceği 350-400 dolayında yumurta yumurtlar. Yumurtalardan 20-25 °C de 8-12 günde kurtçuklar çıkar. Boyları 2-3 mm ve ağırlıkları 5 mg dolayında olan bu kurtçuklar 20-30 gün boyunca günde 5 öğün dut (*Morus alba*) yaprağı yiyerek büyürler. Bu sırada 4 kez deri değiştirerek 5-9 cm boyunda tırtıl olurlar ve koza örmeye başlarlar. Tırtılın salgıladığı ağdalı sıvı hava temasında katılarak ipek

iplikçiliğini oluşturur. Tırtılın koza örmesi 4-5 gün içinde tamamlanır. Kozalar kendi haline bırakıldığında 14-16 gün sonra kelebekler kozayı delerek çıkarlar. Bu nedenle kozanın örülmesi bittikten sonra içindeki tırtılların öldürülmesi gereklidir. Ancak tohum için gerekli sayıda kelebeğin çıkmasına izin verilir.

Genellikle kozalarda 1 veya 2 uç bulunur. Yani ipek tek veya çift filament halindedir. Kozanın ilk örülen dış kısmı iç kısmına oranla daha düzensiz bir yapıdadır. Bu nedenle iç kısımlardan elde edilen lifler daha kalitelidir.

İpek flamentinin dış yüzeyi serisin adı verilen yapışkan bir madde ile kaplıdır. İç kısım ise fibroinden oluşmuştur. Dış yüzeydeki serisin katılık ve donukluk verir. Bunun uzaklaştırılması sonucunda ipek parlak ve yumuşak olur. Serisini alınmamış ipeğe Ham ipek denir. Kozadaki lifçiklerin boyu 2000-3000 metreye ulaşır. Bir kozadan kopmaksızın 1000 m kadar filament çekilebilir. İpek doğal elyafın en uzun olanıdır ve yoğunluğu öteki elyafa oranla yüksektir. Ve %30 kadar nem çekebilir. Elastikliği yüksektir. Hayvansal elyaf içinde en dayanıklı olanıdır. Kopmaksızın %10-25 oranında çekilebilir. Elektriğe karşı yalıtıcıdır.

Serisin ve fibroin birer proteindir. Fibroinde, yünün aksine sistin bulunmadığından yapısında kükürt yoktur. Serisin ham ipeğin ağırlığının dörtte birini oluşturur. Fibroin amfoter bir özellik gösterir.

İçindeki krizaliti sıcak su veya sıcak hava ile öldürülen kozalar ılık suda yumuşamaya bırakılır. Floş adı verilen kozanın üst kısmındaki kaba lifçikler yumuşayarak çözünür. Dörtten sekize kadar kozanın ucu birleştirilerek sarılır. Serisinin giderilmesi için İpeğin Pişirilmesi adı verilen Zamk çıkarma işlemi uygulanır. İpek elyafın inceliği denier-denye- ile belirtilir. 9000 m ipeğin gram cinsinden ağırlığı 1 denierdir.

II.3.5. İpek elyafının fiziksel özellikleri

Ham ipek pürüzlü, serttir, parlak değildir. Mikroskopla bakıldığında ipeğin yuvarlak üçgen bir yapıya ve her yerde aynı olmayan bir çapa sahip olduğu görülür. Doğal olarak beyaz renke orta ağırlıklı bir elyafıdır. Elyaf gri ya da sarı görülebilir. Bunun nedeni kozayı sertleştiren serisin ya da tutkal maddesidir. İpeğin karakteristik parlaklığını yumuşaklığını kazandırmak için serisinin elyaftan uzaklaştırılması gerekir. Yabani ipek elyafı, genelde ağartma işlemleri ile bile tamamen beyazlatılmayan donuk kahverengi görünümündedir. Kaliteli ipek sonsuz filament halindedir. Eğrilmiş ipek iplikler yırtık kozalardan kalitesi düşük olan, kozanın baş

ve son kısımlarından çeşitli işlemler esnasında makine etrafında biriken artık ipekten elde edilen kısa elyafla yapılırlar. Ştapel yapay elyaf yapımında sağlam filamentler istenilen uzunluklarda kesilirler. Fakat ştapel ipek, sağlam filamentlerin kesilmesiyle değil, artık ipekten elde edilir.

- a. Mikroskopik görünüş: Ham ipek düzgün olmayan yüzey yapılı çift elyaf gibi görünür. Serisinden arındırıldıktan sonra ipek, pürüzsüz, düzgün, şeffaf bir elyaf halini alır. Enine kesit üçgen şeklindedir. Üçgenin uçları yuvarlatılmış gibidir.
- b. Uzunluk: Bir ipek kozasından 2500 m uzunluğuna kadar elyaf bulunabilir. Bu uzunluğun 500-1400 m civarı kesintisiz elyaf olarak kullanılabilir.
- c. İncelik: En ince doğal elyaf olan ipekte incelik, elyaf boyunca her yerde aynı olmayabilir. Ortalama incelik dtex olarak 1-4 arasındadır.
- d. Renk: Krem rengi sarı veya gri olabilir.
- e. Parlaklık: Ham ipek parlak değildir elyaf serisinden arandıktan sonra çok parlak bir görünüm kazanır.
- f. Mukavemet (kuru): Hayvansal elyafın en güçlüsüdür. Mukavemeti 3-5 gr/denyedir. Polistiren ve poliamitten düşük, yün ve akrilikten yüksek dayanıma sahiptir.
- g. Mukavemet (yaş): Yaşken gücünden %15-25 civarında kaybeder.
- h. Uzama elastikiyeti: Çok düşüktür. %10-25 arasında uzayabilir.
- i. Rezilyens (yaylanma): Rezilyens pamuk ve ketenden iyi, poliamit ve akrilikten kötüdür. Buruşukluklar çabuk giderilir, fakat bu konuda yün kadar iyi değildir.
- j. Nem alma: Yüksek. 20 °C ve % 65 nisbi nemde % 11 nem çeker. Bu oran yün elyaftan düşük, pamuk ve sentetik elyaftan yüksektir.
- k. Sıcaklık: Kısa süreler için 170 °C ye kadar sıcaklığa dayanır. Sıcaklığa karşı yünden daha dirençlidir. Ütüleme sıcaklığı 140 °C civarındadır.
- l. Alev alma: Alevle erir. Kıvrılarak alevden kaçmaya çalışır.
- m. Statik elektriklenme: Azdır. Kuru halde daha fazla statik elektriklenir.
- n. Pilling (boncuklama): Yoktur.
- o. Yoğunluk: 1,32 gr/cm³ Pamuk keten gibi bitkisel elyaflardan düşüktür. Akrilik poliamit gibi elyaflardan yüksektir.

II.3.6. İpek elyafının kimyasal özellikleri

İpek, salgı ürünü bir protein elyafı olup peptit bağları ile bağlanmış aminokarboksilli asitlerin kompleks bileşiklerinden oluşmuştur. Fibroin makro moleküllerinde bulunan di aminomonokarboksilli asitlerin ve mono amino-dikarboksilli asitlerin varlığı yüzünden, ipek elyafı serbest bazik amino grupları kadar, karboksilli asit grupları da içerir. Bunun sonucu olarak, ipek elyafı amfoterik karaktere sahip olup asit ve bazların her ikisiyle de birleşebilir. Dissosiy olmuş bir durumda, ipek fibroininde negatif yüklü amonyum iyonları mevcuttur. İsoyonyonik nokta (pH 5) ya da isoyonyonik bölgede (pH 4.1-5.0) her iki grupta aynı miktarda bulunur. Bu bölgede, çift iyonlu iç tuz yapısı nedeniyle maksimum stabilitededir. Şişme kabiliyeti kimyasal aktivite minimumdur.

- a. Asitler: Yüne benzemekle beraber biraz daha azdır. Birçok asit zarar vermez. Derişik kuvvetli asitler ipeği yok eder. Nitrik asit ipeği sarartır.
- b. Bazlar: Bazlara karşı yünden daha dirençlidir. Fakat yine de bazlara karşı hassastır. İpekte kullanılan bazı boyalara bazlar etki yapabilirler. İpek % 5 lik sıcak sodyum hidroksitte erir.
- c. Tuzlar: İpek tuz çözeltilerinde, tuzları kolaylıkla adsorbe eder. Metalik tuzları adsorbe etmesi ipeğin ağırlaştırılması açısından önemlidir. Alüminyum, demir, kalay tuzları ipeğin sağlamlığını azaltır. Sodyumklorür gibi diğer birçok tuz, çözelti halinde ipek elyafına etki etmezler. Fakat elyaf üzerinde kurdukları zaman, uzun süre depolanması halinde elyafa zarar verirler. Ayrıca ter, deodorantlar ve deniz suyunda bulunan klorür tuzları ipek liflerine zarar verirler.
- d. Organik çözenler: Kuru temizleme çözenleri etkilemez.
- e. Ağartma maddeleri: Oksitleyici ağartıcılar zarar verirler. Yüne çok benzer. İpek kar beyaz ağarmaz. Beyazın tonu sarımsıdır.
- f. Küf ve mantar: Yüksek dirençlidir. Yalnız çok olağanüstü koşullarda etkilenir.
- g. Güveler, Böcekler: Temiz ipek kumaşlar etkilemez. Apreler ve pislikler güveler ve böcekleri cezbedebilir.
- h. Isı: İpek elyafı, ısıya karşı kimyasal davranış bakımından yüne benzemekle birlikte, yüksek sıcaklıklarda, yapısı bozulmadan, yünden daha fazla dayanır. 140 °C ye kadar ısıtıldığında etkilenmez. Bu sıcaklığın üzerinde kısa sürelerle durması ipeğe pek zarar vermezken, süre uzadıkça renk bozulur ve elyafın dayanımı düşer. 170 °C de ipek çok çabuk dekompoze olur.

- i. Işık ve Atmosfer koşulları: Kuvvetli ışığa karşı dirençli değildir. Güneş ışınlarının ipek elyafına uzun süre etkisi dayanımının büyük ölçüde düşmesine yol açar. Bu düşme bakır, demir iyonları ve anorganik asitler varlığında çok hızlıdır. Güneş ışığında uzun süre bulunmak ipeği, pamuk ya da yünden daha çabuk yok eder.
- j. Su: İpek, hidrofil bir elyaf olduğundan kolayca ıslanır. Yüksek adsorbe nedeni ile sert sularla yapılan işlemlerde çok çabuk sertleşirler. Dayanımda bir miktar kayıp olur. İpek suya yünden daha dirençlidir.
- k. Boyama: Yüne çok benzer, ancak daha koyu renk alır. İpek, boyaları yünden daha düşük sıcaklıklarda emer. Asit, direkt vb. boyalar kullanılabilir.

II.3.7. İpek elyafının kimyasal yapısı

İpek elyafı, asıl elyafı oluşturan protein olan fibroin ve birkaç ipek telinin bir arada tutulmasını sağlayan serisinden oluşur. Fibroin yün gibi aminoasitlerden oluşmuştur. Yün ile karşılaştırıldığında; yün keratininde kükürt içeren aminoasitlerin varlığı özel karakteristiğini belirler. İpek fibroini ana bileşenin glisin olduğu çeşitli aminoasitlerden oluşmuştur.

Ana bileşenleri meydana getiren aminoasitler aşağıdaki gibidir:

Glisin:%43.8

Alanin %26.4

Serin:%12.6

Tirosin:%10.6

Diğer aminoasitler:%6.6

II.3.7.1. Serisin

Ham ipekte bulunan doğal yapışkan maddenin ana kısmını teşkil eden protein maddesidir. Ham ipek %19-28 serisin, %72-81 fibroinden oluşur. Serisinin genel özellikleri jelatine benzer. Kozadan çekilen ipek ipliklerini birbirine yapıştıran serisin ipeğe sert bir tutum verir. Aynı zamanda sarımtırak renkli olduğu için ipeğin beyazlığını örter. Doğal ipek elyafının serisini çözme işlemi, aynı zamanda ağartma etkisi de yapar.

Serisin soğuk suda çözünmeyen albuminoid bir proteindir. Diğer bütün proteinler gibi serisin de, çeşitli aminoasitlere parçalanabilir. Bunlar arasından 12 tanesi ayrıştırılabilmektedir.

Serisin için Grover [21] tarafından verilen ampirik formül $C_{15}H_{25}N_5O_8$ dir. Mosher'e göre 2,5 den düşük pH 1 olan asit çözeltilerinde ve 9,5 dan yüksek pH 1 olan alkali çözeltilerinde tamamen çözünebilir.

Shelton ve Johnson [21] serisinA ve serisinB adını verdikleri iki tür serisin proteini oluştuğunu keşfettiler. SerisinA nem çeken, çözünebilir ve plastikimsi bir maddedir. SerisinB ise daha sert, bükülmez, boynuzumsu bir maddedir. SerisinB yağlar ve parafınle boyama için mükemmel bir tampon çözelti oluşturur. SerisinB normal kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklıkta suda devamlı ısıtılarak yada güçlü bir alkali etkisi ile SerisinA ya dönüştürülebilir.

Ham ipekte bulunan serisin miktarı ipeğin cinsine, orijinine veya yetiştirildiği ülkeye göre yaklaşık %15-25 arasında değişir.

İpeğe sert ve dayanıklı özellikleri bu madde yani serisin kazandırır. Yumuşak bir lif olan ipek lifinin birçok üretim aşaması esnasında koruyucusu serisin maddesidir. Serisini yumuşatmak için farklı tip sabun ve yağlar emdirme çözeltilerine ilave edilebilir. Böylece ipeğin büküm işlemi sırasında büküm alan yumuşak bir iplik oluşturması sağlanır.

İpek dokusunun daha yumuşak ve parlak hale getirmek için serisinin (yada yapışkan maddenin) boşaltım (discharging), soyma yada zamk çıkarma (degumming) denilen özel bir işlemden geçirilmesi gerekmektedir.

Bu işlem esnasında ipek bir sabun çözeltisinde yaklaşık 96 °C sıcaklıkta işlem görür ve bu bakımdan bu işlem temizleyici nitelik taşır. Başarılı bir temizleme işleminde sabun çözeltisi serisin ile şiddetli bir biçimde yüklenir. Ve bu solüsyon sonradan boya banyosunda tampon ajanı (ara ajan) olarak boil-off sıvısı adı altında kullanılır. Bükülmüş ve ibrişim yapılmış ipeğin boil-off miktarı emdirme banyosunda sabunların ve yağların absorpsiyonundan dolayı ham ipeğe oranla daha fazladır. Boil-off miktarı ipeğin tipine göre %18-36 arasında değişir.

Serisinin ipek elyaftan sıcak alkali banyosu ile ayrılması sonucunda solüsyonun aktif alkali miktarı, alkalinin bileşimi belirsiz bir alkali-serisin bileşiği oluşturması nedeniyle düşer. Bazı bilim adamları (Wolf ve Haugen gibi) [21] ipeğin degumming(zamk çıkarma) edilmesini kimyasal bir reaksiyon olarak niteler. Bunun nedeni, sabunla 10 °C sıcaklıktaki reaksiyonu sonucunda serbest oleik asit oluşumu ile ve Na_2CO_3 le reaksiyona giren H_2CO_3 ün serbest kalmasıyla boil-off miktarının iki katından fazlasına çıkmasıdır. Serisin partikülünün solüsyona girdikten sonra sürekli olarak bozunması nedeniyle kimyasal reaksiyon oldukça komplikedir.

Genel olarak birçok araştırmalar sonucunda boil-off çözeltisinin pH değerinin 9,5 ve 10,5 arasında ve 82 °C nin altındaki sıcaklıklarda degumming işleminin gerçekleştiği görüldü. Bu bileşimdeki bir çözeltili fibroin proteinine zarar vermeden ve bozundurmada yapışkan maddeyi süratle uzaklaştırmak için yeterince etkili olacaktır.

Wolf ve Haugen [21] 'e göre degumming katsayısı; sıcaklığa, su-ipek oranına, alkalinin özelliklerine ve karıştıırılma derecesine bağlıdır.

Mulberry ipeğiyle karşılaştırıldığında Tussah ipeği alkalilere ve asitlere karşı daha dayanıklıdır. Bu yüzden zank çıkarma işlemi (degumming) sırasında daha yüksek pH değerleri kullanılabilir.

Zank çıkarma iyi bir boyama ve baskı yapabilmek için gerekli bir aşamadır. Yine zank çıkarma işlemi geçmişte de günümüzde de pahalı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Eskiden sabun ve enzimler kullanılırdı. Sabunla zank çıkarma işlemi kaynama noktası civarında 3-4 saatlik az alkalimli sabun banyolarında uygulanır. Böylece serisin serisinin ayrılması sağlanır. pH değeri 9-10 u aşmamalıdır. Yüksek pH değerleri zank çıkarma işlemi hızlandırır fakat alkalinin fibroine zarar vermesine neden olabilir. Alkalinin verdiği zarar ipekte sık görülen kimyasal hasarlardan biridir. Yün elyafta olduğu gibi ipek elyafta da kimyasal hasarın tespiti Pauly ayırıcı kullanılarak yapılabilir. Fakat hasarın ortaya çıkarılma işlemi zordur. Çünkü pauly ayırıcı ipekle birlikte ipek zankının da boyar. Bu yüzden bu ayıraç sayesinde ipeğin zamksız olup olmadığı da anlaşılabilir. [19-23].

II.3.7.2. Fibroin

İpek elyafını oluştıran aminoasitlerden oluşmuş proteindir. Fibroinin büyük bir kısmı (yaklaşık %60) kristalin bir yapıya sahiptir. Fibroinin etrafı serisin denen bir madde ile kaplanmıştır. Serisin sabunlu sıcak suda çözündürülerek uzaklaştırılır. Geriye kalan fibroin ipek elyafın kendisini oluşturur.

II.3.7.2.1 İpek Fibroininin Kimyasal ve Kristalin Yapısı

Ham ipek yani Bombyx mori larvasının iki ipek salgı bezinden çıkarıp, dudağının alt alt kısmında yapıştırarak tek bir filament olarak meydana getirdiği lif, farklı iki proteinden oluşmuştur; Fibroin ve Serisin. Fibroin esas ipek lifidir. Serisin ise bunları saran ve yapıştıran kısımdır. Ham ipekte fibroin ve serisin yanında yağlı ve mumlu maddeler inorganik maddeler ve boyar maddeler ile su bulunur. Bu

maddelerin oranları ipekböceğinin çeşit, beslenme ve bakım koşullarına göre değişebilir. Aşağıdaki tabloda ham ipekte bulunan maddelerin % oranları görülmektedir [24].

Tablo II.2. Ham ipekte bulunan maddeler ve % oranları

Madde	En az (%)	En çok (%)
Fibroin	72	81
Serisin	19	28
Yağlı ve mumlu madde	0.5	1
İnorganik ve boyar madde	1	1.4

i. İpek Fibroininin Kimyasal Yapısı

Fibroin bir çeşit proteindir. O nedenle temelde H, O ve N içerir. Bu elementlerin oluşturduğu aminoasitler ise 18 çeşittir. Yünde sistin, sistein ve metionin gibi kükürt içeren aminoasitler bulunduğu halde, fibroinde kükürt içeren aminoasitler bazı araştırmacılara göre eser miktarda bazılarının ise dikkate alınacak miktardadır.

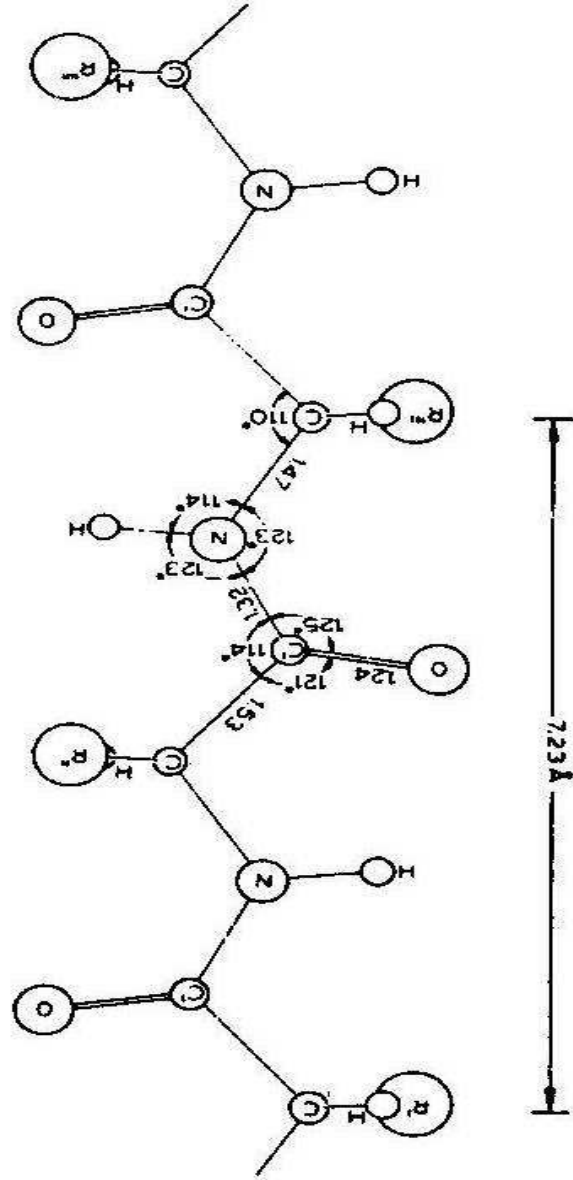
Tablo II.3. Fibroinde bulunan elementlerin % oranları [25].

Madde	En az (%)	En çok (%)
Karbon	38	49
Hidrojen	6	7
Azot	17	18
Oksijen	26	27

Aminoasitlerin fibroindeki oranları ipekböceğinin çeşidine, beslenme ve ortam koşullarına göre değişir. Bombyx mori fibroininde glisin fazla iken Yabani ipek fibroininde alanin fazladır [26].

Aminoasitlerin fibroini oluşturması diğer proteinlerde olduğu gibi kondenzasyonla gerçekleşir. Örneğin glisin, alanin ve serin kondenzasyonla birleştiği düşünülürse, glisilalanilserin gibi bir tripeptit meydana gelir ve su açığa çıkar. Öteki aminoasitlerin bu esasa göre kondense olduğunu düşünürsek, sonuçta polipeptit oluşur ve su açığa çıkar. Meydana gelen polipeptit zinciri yumak değil lineer, yani düzdür. Fakat keratinik (yün-tiftik-angora v.b.) liflerdeki gibi zig-zag formdadır (Şekil II.6). Ancak larvanın salgı deposunda iken polipeptit zincir lineer değildir. Salgı deposundaki likit fibroinin sentezlenmesi veya denaturasyonu salgılanma esnasında protein moleküllerinin kayma baskısı ve larvanın baş hareketleri nedeni ile çekme hareketi sonucunda oluşan gerilmenin sağladığı reorientasyon sonucu

mümkün olmaktadır. Bu oryantasyonda, bu şekildeki kuvvetlerin etkilerinin meydana getirdiği değişimler üzerinde yapılan araştırmalar, fibroin moleküllerinin açılıp düzgün bir şekilde dizilmeleri, gelişgüzel bir yapıdan düzgün bir yapı kazanması, eriyebilir halden erimez hale dönüşmesinin esası olarak ileri sürülmektedir [27].



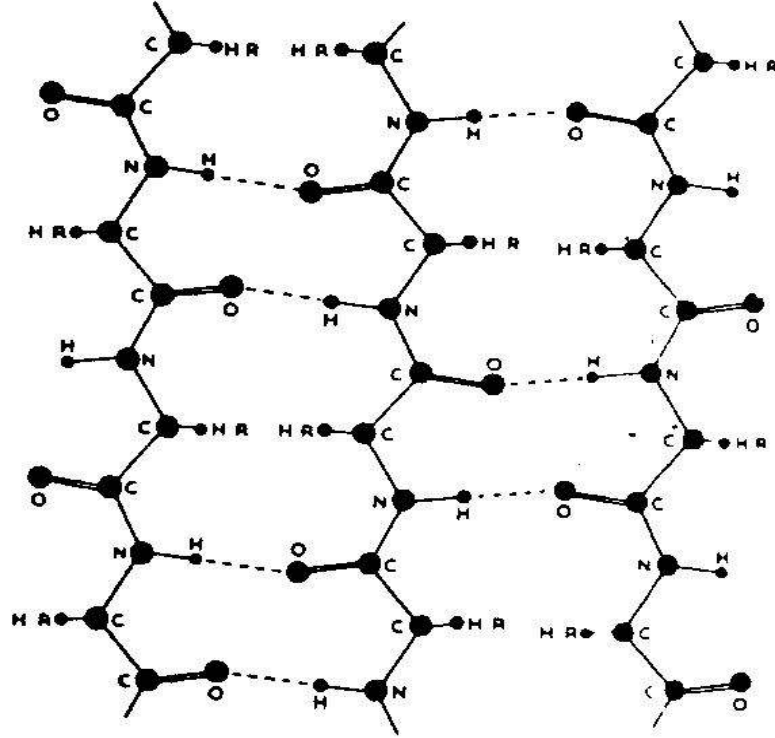
Şekil II.6. Fibroinin Polipeptit Zinciri

1978 yılında Kataoka[27], lif oluşumunun iki safhada gerçekleştiğini açıklamıştır. 1. safhada likit fibroin salgı bezinin dip kısmından orta kısmına geçerken su içeriğinin yaklaşık % 84'ten %75'e düşmesi nedeni ile kayma hareketinin hızı düşer. Salgı bezinin ön kısmına ulaşıldığında molekül zincirlerinin akım yönüne doğru oryantasyonu ile fibroinin beta-formu çekirdeği oluşur. 2. safhada larvanın lifi salgıladığı ağız kısmının en dar yerinde yüksek bir baskı hareketinin ortaya çıkması ile beta-transformasyonu ve kristalleşme meydana gelir. Lifin oluşmasını sağlayan ağız kısmının en dar yerine gelmeden önce denatürasyonu önleyerek intramoleküler kuvvetlerin oluşmasında sıvı proteinin su içeriğinin etkili olduğu görülmektedir.

Fibroin larva tarafından salgılanarak sentezinde ise DNA ve RNA'nın bilinen etkilerinin olduğu açıklanmıştır. Bombyx mori'nin salgı bezinin dip ve orta bölümlerindeki fibroin biyosentezinin kinetiği incelenerek ilk 96 saatte sentezin süratlendiği, 96. saatte en yüksek düzeye ulaştığı görülmüştür. Salgı bezinin dip kısmından salgılanan DNA ve RNA'nın nükleotit kompozisyonları 1962 yılında Suzuki ve Brown [28], tarafından incelenerek fibroin sentezini kontrol eden mRNA'nın izole edilmesi başarılmıştır.

Larva tarafından sentezlenen fibroin salgı deposunda iken polipeptit zincirleri arasındaki -H- köprüsünü oluşturabilecek gruplar serbest halde bulunur ve sulu ortamda suyu bünyesine alarak çözünür. Fakat ağızdan salgılanıp lineer hale dönüşürken polipeptit zincirler birbirine paralel bir hal alır ve bu durum zincirler arası, özellikle -H- bağlarının oluşmasını sağlar [29].

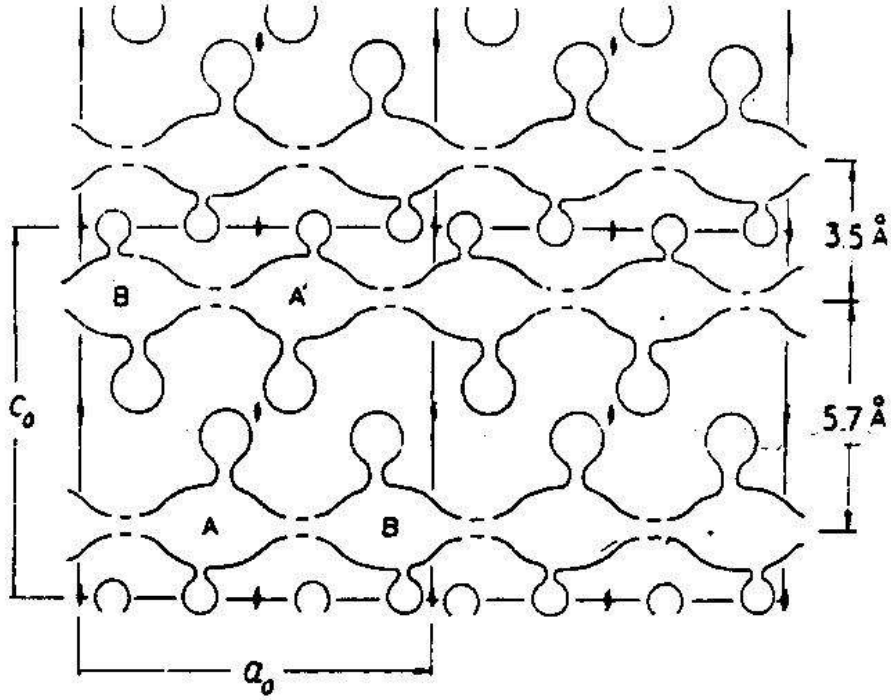
Fibroinde mono amino di karboksilli asit (lisin, arginin, histidin) miktarı yünün keratini ile kıyaslandığında onun sekizde biri kadardır. O nedenle fibroin zincirleri arasında oluşabilecek tuz köprülerinin sayısı da yünden çok azdır. Bu durumda ipekte kovalent bağ ve tuz bağları çok önemli rol oynamazlar. İpekte esas bağ -H- bağıdır. Bu yönü ile selüloz liflere benzer. Hidrofob çekim kuvvetleri -H- bağlarından sonra ikinci derecede rol oynar. -OH- grubu içeren tirozin ve serin fibroinde fazla miktarda bulunduğundan -H- köprüsü oluşumu da fazladır. Diğer yandan fibroin makromolekülleri CO ve NH arasındaki -H- köprüsü oluşturması olasılığı da fazladır[29]. Şekil II.7 de fibroinde bitişik polipeptit zincirlerdeki karşıt yönlerde bulunan aminoasitlerle zincirlerin bağlanması Şekil II.8 te de polipeptit zincirlerin oluşturduğu topluluğun diyagramatik enine kesiti görülmektedir.



Şekil II.7. Fibroinde Yan Polipeptit Zincirlerdeki Karşıt Yönlerde Bulunan Aminoasitlerle Zincirlerin Bağlanması [28].

Fibroinde polipeptit zincirlerin helazon oluşturmamasının, ipeğin uzama yüzdesinin yüne göre düşük olmasına yol açar. Fakat zincirlerin lineer oluşu yanında fazla -H- bağı içermesi kopma mukavemetini yükseltmektedir.

Farklı aminoasitlerin fibroin polipeptit zinciri içindeki birbirini takip etme düzeni de araştırılmış, bazılarına göre Ala-Gly, Gly-Ala, Gly-Try, daha uzun fragmanlarda ise Gly-Ala-Gly-Try ve Gly-Ser-Pro-Try şeklinde yerleştiği, Gly-Ala'nın 2:1 oranında olduğu, bazı araştırmacılara göre ise X-Ala-Gly-Ala-Gly-X min tekrarlanan sekanslar olduğu belirtilmiştir. X diğer aminoasitleri göstermektedir. Bazılarına göre (Gly-Ala-Ser-Gly-Ala-Gly)7Try sekanslarının mevcudiyeti söz konusudur. Bazı araştırmacılara göre amino terminal sekansı Gly-Ala-Gly-Ala şeklinde olup, diziliş Gly-Ala-Gly-Ala-Gly (Ser-Gly-(Ala-Gly)_n)8-Ser-Gly-Ala-Ala-Gly-Try dir. Görüldüğü gibi fibroinin tekrar eden başlıca sekansları kristalin bölgenin kompozisyonu ve yapısı tam olarak bilinmemektedir.



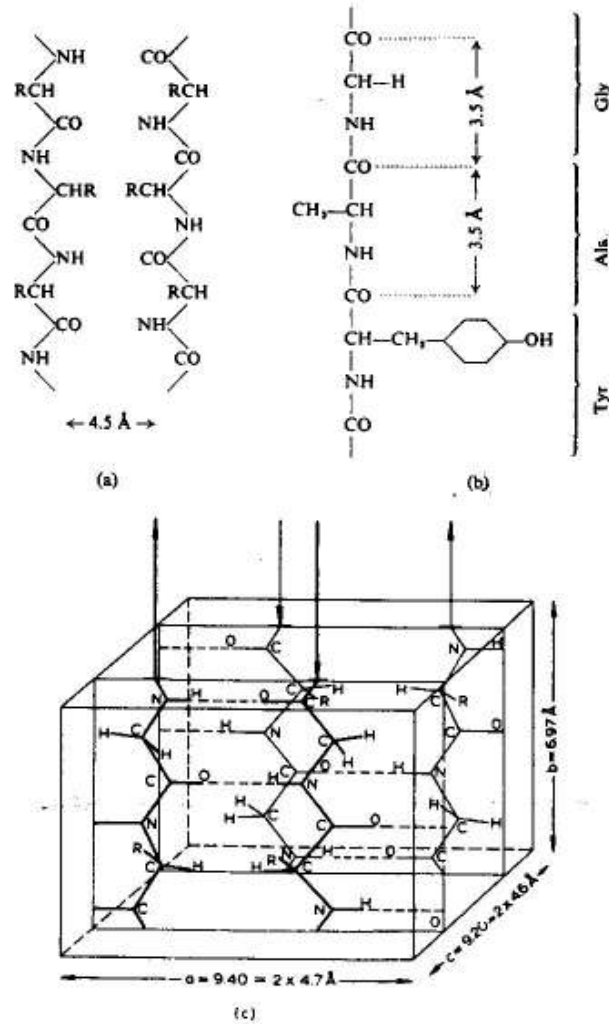
Şekil II.8. Fibroinde Polipeptit Zincirlerin Oluşturduğu Topluluğun Diyagramatik Enine Kesiti[28].

ii. İpek Fibroininin Kristalin Yapısı

Şekil II.7. ve Şekil II.8. te görüldüğü gibi -H- bağları ile birbirine tutunmuş olan fibroinin polipeptit zincirleri, birbiriyle irtibatlı tabakaları oluştururlar. Polipeptit zincirlerin bağlanması ile oluşan tabakaların X ışınları ile yapılan analizinde 150 \AA boyunca kristal bölgenin bulunduğu ve bir kristal bölgeyi bir amorf bölgenin talip ettiği gözlenmiştir. Bu ilk gözlemler 1920 yılında Herzog ve Janke ye aittir. Bu araştırmacılara göre, polipeptit zincirler lif eksenine hemen hemen paralel yerleşmiştir.1923 yılında Brill lif eksenı boyunca 7.0 \AA buna dik 9.3 \AA ve 10.4 \AA mesafelerin oluşturduğu ortogonal ünitelerden söz etmiştir [30]. 1928 yılında Mayer ve Mark, 1931 yılında da Kratky ve Kuriyama fibroinin X ışını diyagramlarında kristalin ve amorf bölgeleri açıklamışlardır. Kratky ve Kuriyamaya[31], göre kristal bölgedeki bir kristal ünite $a:9.60 \text{ \AA}$, $b:6.95 \text{ \AA}$, $c:9.20 \text{ \AA}$ dir. Buna göre bu kristal monoklinikdir Warwicker [32], ise orto rombik kristalden söz ederek ünite boyutlarını $a:9.29 \text{ \AA}$, $b:6.95 \text{ \AA}$, $c:9.44 \text{ \AA}$ olarak göstermiştir. Daha detaylı açıklamaları ise Marsh ve arkadaşları tarafından

belirtilmiştir. Araştırmacılara göre, ortorombik kristalin boyutları; a:9.40Å, b:6.97Å, c:9.20Å dur. (b kenarı lif eksen yönüdür.

Bilindiği gibi herhangi bir kristal sistemde monoklinik ve ortorombik ünitelerdeki en belirgin özellik, her ikisinde de eşit olmayan 3 eksenin bulunmasıdır. Yani a,b,c de birbirine eşit değildir. Fakat ortorombik kristalde a=b=g=90°, monoklinikte ise; a=g=90°, b ise onlara eşit değildir.



Şekil II.9. İpek fibroininde a) Zincir profili b) Önden görünüşü c) Kristal ünitesi

Şekil II.9. da Marsh ve arkadaşlarına göre Fibroinin kristal ünitesi ile (Şekil II.9c), bu kristalde polipeptit zincirin profil (Şekil.II.9a) ve önden (Şekil.II.9b) görünüşü görülmektedir. Brat ve Nadiger[31], de kristal boyutlarını a:9.44A°, b:6.95A°, c:9.20A° olarak belirtmişlerdir. Lif ekseni boyunca bu üniteler yaklaşık 7.0A° luk uzunlukta ard arda tekrar ederek kristal bölgeyi oluşturur. Bu bölgede aminoasitler [Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly]_n şeklinde yer alır.

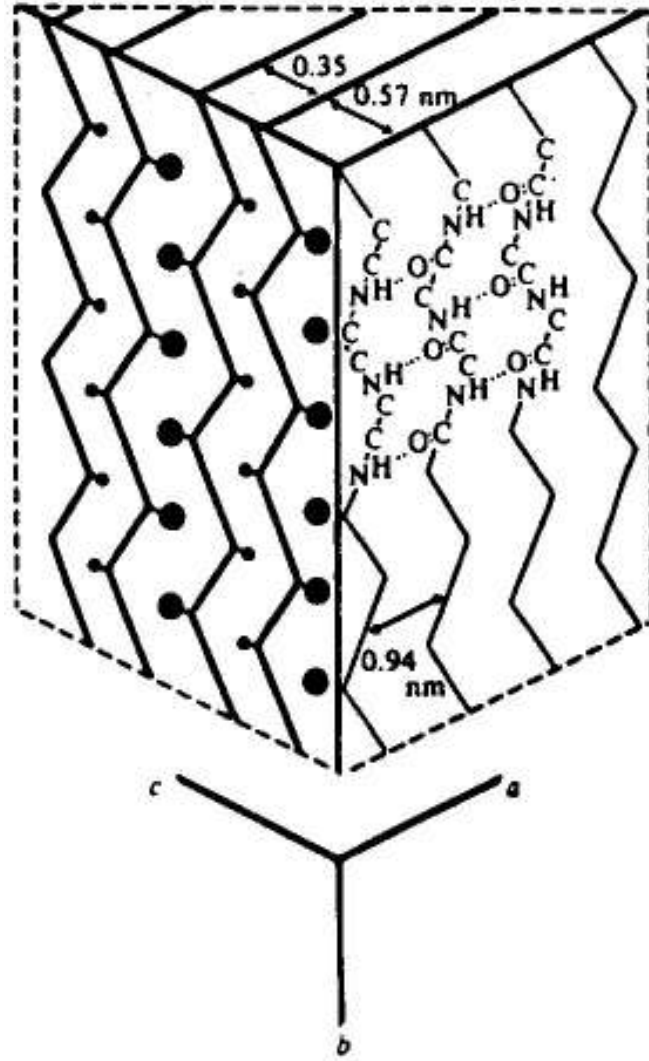
Bir kristal bölge 150A° dur. Bunu bir amorf bölge izler. Bir kristal ünite polipeptit zincirler arasındaki mesafe 4.5A° Ala ve Gly aminoasitlerinin zincir içindeki mesafesi 3.5A° dur. Tirozin ise kristal üniteden geniştir.(Şekil II.9) Bu nedenle tirozinlerin fibroinin amorf kısmına ait olduğu veya zincir latisinin oluşumu sırasında tirozinin görüldüğü kısımlarda ise kristalliğin kaybolduğu görülmektedir [33]. Ancak polipeptit zincirlerindeki alanin, serin ile daha hacimli olan tirozin gibi yan zincirlerin kristal ünite içine yerleşmemiş olması bunları sadece kristal olmayan bölgelerde bulunduğu anlamına da gelmez.

Marsh ve arkadaşları [30], tarafından gösterilen kristal ünite modeli, Rabson tarafından gösterilen kristal ünite modeli Rabson [27] tarafından Şekil II.10 da görüldüğü gibi daha belirgin bir durumda gösterilmiştir.

Bu şekilde de görüldüğü gibi polipeptit zincirler lif eksenine paralel ve birbirlerine CO ve NH grupları arasındaki -H- bağları arasında ile bağlanmıştır. Bir aminoasit residüsünün uzunluğu 0.363 nm olduğundan, aksiyal periyodluk iki aminoasit residüsüne tekabül eder.9.40x6.97x9.2A° boyutlarındaki birim hücrede (kristal ünite) 4 polipeptit zincir veya 8 aminoasit residü anti paralel dizilmişlerdir. Yani geriye katlanmış şekilde aksi yönde ilerlerler. Birçok antiparalel zincir grubu birlikte ab düzlemine paralel pileli tabakalar oluştururlar.

Bu modelde daha küçük olan glisin (H) daha geniş olan alanin (CH₃) veya serin (OH) yan zincirleriyle birbirini takip eder. Ancak bir zincirdeki glisin öteki tabakadaki glisin aksiyal yönündedir. Tabakalar arası mesafe 0.35 ve 0.57 nm dır.

Görüldüğü gibi fibroin polipeptit zincirinde hacimli olan tirozin gibi yan zincirlerin kristalite ilişkisi açıklanamamıştır. Ancak bunların sadece kristalin olmayan bölgelerde bulunduğunu da kesin olarak söylemek mümkün değildir [34].



Şekil II.10. Bir Kristal Ünite de Polipeptit Zincirlerin Yerleşimi. a) Zincir Arası, H köprüsü b) Lif Zincir Yönü c) Tabaka arası [27].

II.3.8. İpek çeşitleri

İpek; üretim biçimine, ipek böceğinin yetiştirilişine ve yetiştirme amacına, bunun gibi diğer bir takım özelliklerine göre çeşitli tiplere ayrılır:

Doğal-Has- ipek

Ham ipek

Tussah-yabani- ipek

Kültür ipeği

Dupyon ipek

Deşe ipek

Buret ipeği
Cuite-pişirilmiş- ipek
Ekru ipek
Souple ipeği
şap ipeği
İpek şodi
Ağırlaştırılmış ipek
Suni ipek

a. Doğal ipek:

İpek böceğinin meydana getirdiği kozadan elyaf uğlarının ęekilmesi ile elde edilen salgı ürünü, kesiksiz hayvansal elyaftır.

İpek telinin ana maddesi daha öncede ifade edildiği gibi fibroin olup serisin tarafından bir kılıf gibi sarılmıştır. Serisin ęznebilir fakat fibroin ęznemez. Kozadan elyaf ęekimi, serisinin suda ęznmesinden yararlanılarak yapılır. Kozadan ipek tellerinin ęekilebilmesi için ipek tutkalının (serisin) uzaklaştırılması gerekir. Bundan doğan ağırlık kaybının telafisi için, doğal ipek istenirse ağırlaştırılır.

Doğal ipeğin zellikleri: Doğal ipek, ince, hafif, yumuşak tutuma, kibar, asil bir parlaklığa sahiptir. Ham halde özgül ağırlığı 1.33, serisini uzaklaştırılmış halde 1.25 tir. Ağırlaştırılmamış durumda hemen hemen hiğ buruşmaz, ęok sağlamdır. Isıyı ęok iyi izole eder. Düzgün görünüme, yumuşaklığa, oldukęa iyi kolay tlenme özelliğine ve hayvansal elyaf olması nedeniyle sıcak tutma özelliğine sahiptir. Döküm kalitesi mükemmeldi. (zellikle hafif kumaşlar kullanıldığında) Elyafın yüksek gerilim mukavemeti nedeniyle dayanıklı ince kumaşlar retiler.

Kuru ipek yüksek sıcaklıklara kadar dayanabilir. Bu bakımdan ynden daha iyidir. Ham halde yüksek derecede esneme yeteneğine sahiptir. Ancak serisinin uzaklaştırılmasından sonra bu özelliğini kaybeder. Hidroskopik zellikleri iyidir. %30 nem ęeken ipek elyafı ele yaş gelmez. Normal atmosfer koşullarında %11 nem içerir. İpek iki parmak arasında sürtülerek ezilirse gıcırta sesi verir. Vücut terine, güneş işığına ve bazik ęzltilere karşı hassastır. Ancak seyreltik bazlara duyarlı değildir. Sadece parlaklığından biraz kaybeder. Doğal ipek alkali olmayan nazik yıkama maddeleri ile dikkatli bir şekilde ve ılık suda yıkanabilir.

Doğal ipeğin kullanım alanları: İpeğin parlaklığı, hafifliği, dayanıklılığı, yüksek absorbe yeteneği hiçbir doğal ve sentetik elyafda bir arada yoktur. şifon,

jappe, surah, brokar ve kadife ipeğin kullanılabilceği nadir kumaşlardır. Bu özellikleri ile çok değerlidir.

Dünyada ipek tüketiminde doğal ipeğin yeri: Dünya elyaf tüketiminde doğal ipeğin payı yüzde birin altındadır. İpek böceğinden elde edilen ipeğe çok benzeyen yapay ipekler, rayon ipeği, bakır ipeği, isimlerini taşırlar. İpek kelimesi yalnızca doğal ipek için kullanılır.

b. Ham İpek:

Sıcak su içinde serisini yumuşamış olan kozadan sarılan, filament ipek elyafına verilen isimdir. Doğal serisinle bağlanan filamentipek iplikleri yalnızca hafif bir büküm ya da sarımla bir arada tutulurlar.

Ham ipe serisin ve fibroinden oluşur. Fibroin asıl ipek filamentini oluşturan proteindir. Serisin, fibroini saran ipeği sarımtrak sert bir tutum veren yapışkan bir maddedir. Serisin uzaklaştırıldıktan sonra ham ipek, kendine özgü parlaklığa, yumuşaklığa kavuşur. Bükümü bulunmayan ve ipek kozasından çekilen devamlı filamentlerden her biri iki elyaftan oluşan koza ünitelerinden elde edilirler. Sıcak suda sarma işlemi sırasında yumuşatılmış olan serisin, bunların göze tek iplik gibi görünen şekilde bir araya getirilmesini sağlar ve serisin giderildikten sonra birbirlerinden ayrılırlar.

c. Tussah(yabani) ipek

Yabani ipek böceği kozalarından üretilen kalın ipektir. Antheraca tipi güvenin kurdu tarafından üretilir. Ticari olarak tekstil imalatında kullanılan bu tür ipeği üreten kurtçuklar, meşe ya da kiraz yapraklarıyla beslenirler. Kozalarının çoğunun çile haline getirilmesi mümkün olmadığından genellikle eğrilir.

Özellikleri: Normal ipekke kıyaslandığında; daha az düzgün ve kaba, daha az parlak, daha güçlü ve ekru kahverengi renklindedir. Filamentin kesiti oldukça düzgün değildir.

Kullanım alanları: Aynı isim bu ipekten yapılan kumaşlara da verilir. Tussah ipeği daha ve kaba yüzeyle kumaşlar için kullanılırlar. Elyaf boyunca bu düzgünsüzlük üretilen kumaşta karakteristik düzgünsüz bir görünüme neden olur. Şantuk ve Tussore yabani ipekten yapılan kumaşlara örnektir. Bununla beraber, saten arkalı ve düz dokuma yabani ipek kumaşlardaha pahalı resmi elbiseler için kullanılır.

d. Kültür İpeği

Kontrollü beslenme ve evre koşulları altında yetiştirilen ipekbceklerinden sağlanarak düz ve pürüzsüz biçimde işlenen kesiksiz filaman ipek elyafı için kullanılan bir terimdir. Aynı zamanda ştapel elyafı olarak da bulunur. İpekböceği Bombyx mori güvesinin kurdudur.

e. Dupyon İpek

Tek bir kozada yuva kuran iki ipekbceğinden salgılanan ve birbirinden ayrılmayan ya da i içe geçmiş it filamanların kombinasyonundan üretilen düzensiz, yer yer inceli kalınlı görünümlü, az bükülmüş, eğrilmeye hazır ince-kalın ipeklere dupyon ipek denir. Bunlardan istenilen incelikte elyaf elde etmek zordur.

f. Deşe İpek

Kozadan uzun ipek elyafı çekilirken önce veya sonra çekilemeyen, büküm ve ıkrığa sarma işlemleri sırasında ortaya çıkan kısa ipek döküntüleridir. Deşe ipeğin birçok kaynağı vardır:

Delik kozalar; kozalardan çıkan kelebekler nedeniyle oluşur.

İkili(ift) kozalar; iki ipekböceğinin birbirine çok yakın koza yaparken yapışmış durumları.

Ezik kozalar; Her kozanın başında ve sonunda bulunan kalın ve dzgnsz ipek elyafı.

Artık; sağılma, bükülme ve benzeri işlemlerde oluşan makine telefı.

Deşe ipeğin kullanım alanları: Deşe ipek spor giyim, döşemelik ve perdelik kumaşlar dokunabilir. Bu kumaşlar mat, kaba, pamuksu bir görünüme sahip, ancak genelde rezilyensleri (sıçrama efektleri) daha fazladır.

g. Buret İpeği

Çok kısa ipek döküntüsüdür. Buret ipeği kozaların parçalanması ile elde edilen ipek elde edilen ipek elyafının (deşe ipeğin) eğrilmesi sırasında, taramada dökülen kısa ipek elyafıdır.

h. Cuite (pişirilmış) ipek:

Parlak, yumuşak, kaygan ipek elyafının eldesi için serisini tamamen uzaklaştırılmış ipeğe denir. Ağırlık kaybı %18-25 tir.

i. Ekru İpek:

Serisinin çok az bir kısmı uzaklaştırılmış ve formaldehit ile muamele edilerek dayanıklılığı arttırılmış ipek elyafıdır. Ağırlık kaybı % 2-5 tir.

Kullanım alanlar: Ekru ipek daha ziyade dantel, tül gibi malzemelerin yapısında kullanılır. Eskiden paraşüt, balon kumaşları gibi dayanıklı kumaşlar için kullanılmaktaydı. Ancak şimdi bu alanlarda yerini sentetik elyafa bırakmıştır.

j. Souple İpeği:

Sıcak sabun çözeltisi ile serisinin yalnız bir kısmı uzaklaştırılmış doğal ipektir. Ağırlık kaybı % 8-12 kadardır. Bazı elbiselik kumaşların ve ipek bantların yapımında kullanılacak ipek elyafında serisinin bir kısmı uzaklaştırılır. Souple ipeğinde tutum, cuite ipeğine (serisini tamamen uzaklaştırılmış) göre nazaran daha dolu ve ağır olmasına rağmen parlaklığı azdır.

k. Şap İpeği:

Orijinalinde 'şaplama' metodu ile zamkından arındırılan ipek ve bu ipekten eğrilmiş ipliklidir. Ancak şaplama ile serisin uzaklaştırma günümüzde uygulanmadığından, şap ipeği terimi artık bu anlamda kullanılmamaktadır. Bu terim artık eğrilmiş ipek ipliği için kullanılmaktadır. Koza kalıntıları, hatalı kozalar, hatalı kozalar, kamçıbaşından(kozalardan ipek çekimine başlarken uç bulma sırasında düzgün olarak çekilemeyen, birbirine yapışmış kısımlara kamçıbaşı denir) elde edilen deşe ipek elyafının kamgarn yöntemine benzer bir kondenser metotla eğrilerek oluşturulan kaba ipek ipliğidir. Şap ipeği başka elyaf iplikleriyle birlikte karıştırılarak kumaş üretiminde kullanılabilir.

l. İpek Şodi:

Buret ipeği eğirme işleminde kullanılabilen, yolunmuş ipek kumaş atıklarından elde edilen atık ipektir.

m. Ağırlaştırılmış İpek:

Madensel tuzlar ve diğer dolgu maddeleri ile ağırlık kazandırılmış ipektir. İpekte ağırlaştırma işlemi ile serisin uzaklaştırma işlemi sırasında kaybettiği ağırlığın geri kazanılması amaçlanır. Bunun yanında ağırlık verme; düşük kalite malların görünümünü, yumuşaklığını ve tuşesini düzeltmek için uygulanan dolgunlaştırma işlemidir[35-36].

II.4. İPEĞİN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU ÇALIŞMALARI

Mohanty ve arkadaşları [37], ipek lifleri üzerine metilmetakrilatın graft kopolimerizasyonunu başlatmak için Ce (IV) kullanımı ile araştırma yapmışlardır. Graftlamanın içeriği değişik Ce (IV) ve monomer konsantrasyonları olmakla beraber sıcaklık ve ipeğin doğasının da etkin olduğunu gözlemlemişlerdir. Graftlama verimi Ce (IV) konsantrasyonunun 0.015 M' in üzerine ve monomer konsantrasyonunun 0.469 M' in üzerine çıkmasıyla artmış, sonrasında azalmıştır. Graftlamaya bir organik tuzun etkisinin (bakır sülfat) de olup olmadığı araştırılmıştır. Graftlama verimini ipeğin önceki kimyasal modifikasyonu dikkate değer bir şekilde etkilediği görülmüştür.

İşlem:

Graft kopolimerizasyon N₂ altında, gaz giriş ve çıkış tüpleri olan pyrex kaplarda gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş ve saflaştırılmış ipek lifleri 30 ve 50 °C arasındaki sıcaklıklarda sıcaklık sabitlenmiş ve polimerizasyon kaplarındaki H₂SO₄ (0.5 M) içindeki Ce (IV) çözeltisine (0.01- 0.175 M) batırılmıştır. Gereken monomer miktarı sonra katılmış ve 1:100 madde- sıvı madde oranı korunarak reaksiyon süresi 1 ile 6 saat arasında değişmiştir. Sonra istenen süre aralığında lifler dışarı alınmış, iyice yıkanmış ve aseton veya benzen ile homopolimer tamamen uzaklaştırılana kadar ekstrakte edilmiştir. Graftlama verimi ipek örneğinin temel ağırlığının ağırlık artışındaki yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

Das A, ve arkadaşları[38], antheraea assama ipek lifi üzerine akrilamid ve metilmetakrilat'ın graft kopolimerizasyonu Ce (IV) başlatıcı sistemi kullanarak sulu ortamda gerçekleştirmişlerdir. Graftlamanın kapsamı reaksiyon zamanı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak değerlendirilmiş, graftlanmış ürün Infrared spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin termal davranışı 20°C dakika⁻¹, de 30-800°C aralığında statik havada TG ve DTG teknikleriyle ve yüzey karakteristikleri taramalı elektron mikroskopu ile çalışmışlar.

U.Usmanov A, ve arkadaşları [39], doğal ipek üzerine buhar fazında vinil florürün graftlanması ve sonuçtaki graft kopolimerlerin özelliklerini incelemişlerdir. Graft kopolimerler 0.5- 4.5 MRad/ saniye dozajları kullanarak ve 13, 70, 90 ve 40 rad/ saniye' lik doz oranlarındaki ışınlama metoduyla bulmuşlardır. Ayrıca kimyasal dayanım, su ve yağ itme ve mekanik özellikler üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Orijinal ve graftlanmış materyellerin ince yapısındaki farklar X-ışları, IR spektroskopisi ve elektron mikroskopisi yoluyla tespit edilmiştir.

Zahran ve arkadaşları [40], Mn(IV)-sitrik asit redoks sistemini kullanarak, keten fiberler üzerine akrilik asidin graft kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Keten fiberler $KMnO_4$ ile muamele edildiğinde tüm fiber yüzeyinde MnO_2 tortusu kaldığını ve MnO_2 tortusunun miktarının $KMnO_4$ 'ün konsantrasyonuna bağlı olduğu rapor edilmiştir. Zahran ve arkadaşları, monomer (akrilik asit) ve sitrik asit karışımından oluşan bir çözeltinin MnO_2 içeren keten muamelesi sonucunda poli(AA)-keten graft kopolimer oluşumunu gözlemlemişlerdir. Toplam dönüşüm yüzdesinin ve graflanmış keten fiberin karboksil içeriğinin, AA'nın ve redoks çiftinin konsantrasyonuna, polimerizasyonun süresi ve sıcaklığına, kullanılan asidin ve keten fiberin çeşidine bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Korematsu A ve arkadaşları [41], nano ölçekli hidroksiapatit (HAp) partikülleri ve poli [4- Metakriloiloksietil Trimellitat Anhidrür (4-META)]-graflanmış ipek fibroini arasında yeni bir kompozit kenetlenme iyonik etkileşim ile sentezlemişlerdir. Önce graft uygun şartlarda graft kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Poli- (4-META)' nın graft kopolimerizasyon vasıtasıyla ağırlık artışı reaksiyon süresinin artmasıyla arttığı, neticede ağırlıkça % 20' ye varan plato değerine ulaşıldığı saptanmıştır. İpek elyaf üzerine uygulanmış nano ölçekli hidroksiapatit partikülleri eşit ve dağılmış olarak adsorbe olmuştur. Kompozitteki HAp içeriği ağırlıkça % 45 ± 0.098 (n= 4) olup termogravimetri (TG) ile doğrulanmıştır. Bu sentetik sistem, düşük sıcaklıklarda gerçekleşen polimerlerin uygulamalarında faydalıdır.

Prachayawarakorn J ve arkadaşları[42], zamkı giderilmiş ipekböceği ipeklerinin solmazlık ve boyama özelliklerini geliştirmek için metil metakrilat (MMA) ya da metakrilamid monomerinden birisi ile graftalama tekniği vasıtasıyla bu ipekleri kimyasal olarak modifiye etmişlerdir. Uygun sıcaklık ve monomer konsantrasyonlarında graft kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Her iki ticari sentetik boya, asidik ve bazik boyalar ile nötral boyalar, potasyum alüminyum sülfat renk sabitleyicisi kullanarak ya da kullanmadan (ki bu çalışmada kullanılmıştır) zardaçal bitkisinden ekstrakte edilmiştir. Boya tutma yüzdesi renklendiricinin türüne bakılmaksızın ipek fibroin yapısındaki poli metilmetakrilat ya da polimetakrilamid ile arttığını ortaya koymuşlardır. Asidik ve bazik renklendiricilerle asidik ve bazik terlemenin her ikisi için solmazlık zayıf olarak iyileştirilmiş, oysa renk sabitleyicisi varken ya da yokken kurkumin boyası için terleme sabitlik derecesi değişmeden kaldığı görülmüştür. Ayrıca kurkumin renklendiricisi ile boyanmış zamkı giderilen

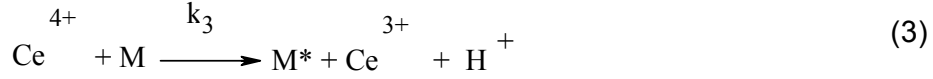
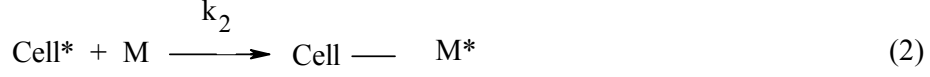
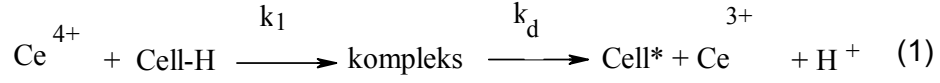
ve graflanana ipeklerin düşük ışık dayanımı özellikle MAA graflama teknikleri ile iyileştirildiğini kanıtlamışlardır.

Misra ve Rawad [43], Cr⁺⁶ iyonu başlatıcısı ile metil metakrilatın yün üzerine graft kopolimerizasyonunu perklorik asitli ortamda incelemişlerdir. 45°C, 55°C, 65°C, 75°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda 1730 cm⁻¹ deki bir pikin bulunmasını graflamanın bir kanıtı olarak göstermişlerdir.

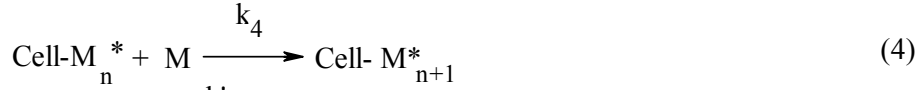
Chen GQ ve arkadaşları [44], ipek liflerinin yapı değişimlerine dietilen glikol dimetakrilat graft uygulamasının etkisi ile graft verimi arasındaki ilişki taramalı elektron mikroskopu (SEM), infrared spektroskopisi (IR), X ışını ve amino asid analizi ile incelemişlerdir. Farklı graft verim miktarlı dietilen glikol dimetakrilat graflanmış ipek liflerinin amino asid bileşiminin oldukça azaldığını görmüşler. Diğer amino asid kalıntılarının ise sadece gerçekte değişmeden kaldığı ya da belirsiz değişme gösterdiğini bulmuşlar, bu yüzden dietilen glikol dimetakrilat, ipek liflerinin Tyr., His., Ser. and Arg.'e karşı reaktivite olduğunu görmüşlerdir. İpek liflerinin X-ışını kırınım desenleri dietilen glikol dimetakrilat graflamanın kristalin alanı tam olarak etkilemediği ama amorf alandaki moleküler yönelmede azalmaya sebep olduğu saptanmıştır. Graft verimi % 35' ten daha fazla olduğunda ipek liflerinin yüzeyi dietilen glikol dimetakrilat polimerleri içeren birkaç taneciğin varlığını ve ipek liflerinin yatay kesiti ayrılmış lifi göstermiştir. Graflanmış ipek lifinin IR' si dietilen glikol dimetakrilat polimerinin karakteristiği olan ipek fibroinin beta yapısına için verilen 1651 cm⁻¹ ve 1520 cm⁻¹' deki absorpsiyon bantları ve 1732, 1134 ve 1041 cm⁻¹' deki diğer bantları gösterdiklerini kanıtlamışlardır. Ayrıca graflanmış ipek liflerinin IR'si dietilen glikol dimetakrilat graflamanın lif matriksini içinde meydana gelmiş olduğunu kanıtlayan, bu lifin ve dietilen glikol dimetakrilat'ın moleküler şeklinden dolayı üst üste gelmiş absorpsiyon bantları gösterdiği bulunmuş ve böylece ipeği kimyasal olarak terbiye ya da modifiye etmek için teorik temel sağlanmıştır.

Varma ve Narasimhan [45], n-butilakrilat, etilakrilat, metilakrilat ve metil metakrilatı pamuk ipliği üzerine graflamışlar ve graflanana ürünleri termogravimetrik analiz yöntemiyle incelemişlerdir. Artan graft yüzdesiyle termal kararlılığın arttığını göstermişlerdir ve graft kopolimerizasyonu ile ilgili aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir

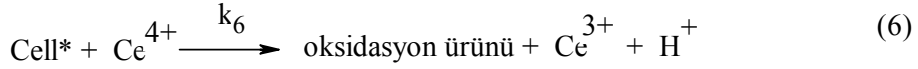
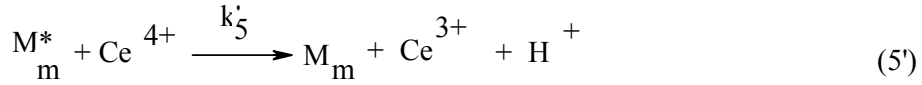
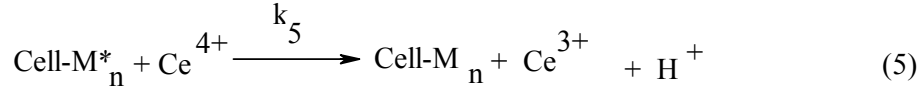
i. Başlama:



ii. Çoğalma:



iii. Sonlanma:



Ojah R ve arkadaşları [46], metilmetakrilat (MMA) Bombyx mori lifine kopolimerize işlemini gerçekleştirmişlerdir. Graft kopolimerleşme, görünür ışık varlığında yarı iletken (CdS) parçacıkların fotokatalizör olarak kullanıldığı MMA'nın fotopolimerleşmesi ile yapılmıştır. Trietilamin (Et₃N) ve etilen glikol gibi katkı maddelerinin graft kopolimerleşmeye etkileri araştırılmıştır. %10-20 homopolimer oluşumu ile %2-10 graft çevrilmesine ulaşılmıştır. Homopolimerin ayrılmasından sonra graft kopolimer yani graftlanmış lif SEM, FTIR, DSC ile termal olarak karakterize edilmiştir.

Song Y ve arkadaşları[47], sulu asidik bir çözelti ortamında ipek zıncığı üzerine metil metakrilat (MMA)'ın graft kopolimerizasyonunu seryum amonyum sülfat başlatıcısı kullanılarak uygulanmıştır. Graftlama parametrelerine monomer

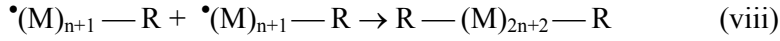
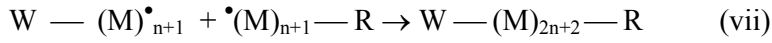
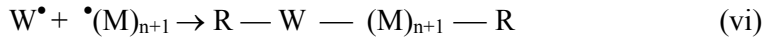
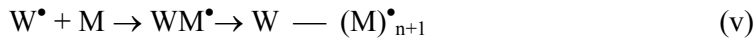
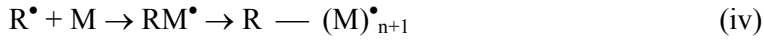
konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve zamanın etkisi detaylı olarak araştırılmıştır. Sonuçlar graft kopolimerizasyonun 35°C gibi düşük bir sıcaklıkta oluştuğunu ve aynı zamanda yüksek graflama veriminin ve graftama yüzdesinin başarılabilirdiğini göstermişlerdir. Graflama yüzdesi ve graflama verimi fonksiyon olarak alınır, en iyi reaksiyon şartları [SS]= 10g/L, [MMA]= 0,3 mol/L, [CAN]= $5,7 \times 10^{-3}$ mol/ L, sıcaklık=35° C, zaman= 60 dakika olarak gözlenmiştir. SS ve SS-g-PMMA' nın yapısı ve morfolojisi FT-IR ve SEM ile karakterize edilmiştir.

Korshak, K ve arkadaşları [48], ipek ve yün üzerine vinil monomerlerin graflanma olasılığını blok kopolimerizasyon metodu ile araştırmışlardır. Graflanmış tabakanın veriminde değişik şartlar altında aktivasyonun ve kopolimerizasyonun etkisini belirlemişlerdir. Baştaki ve graflanmış türler graflama işleminin sebep olduğu özelliklerdeki değişimleri açığa çıkarmak için karşılaştırma yapmışlardır.

Kameda T ve arkadaşları [49], MMA ile graft edilmiş ipek liflerinin fiziksel özelliklerini ve kimyasal yapılarını DSC, C-13 CP/MAS, NMR ve SEM kullanarak çalışmışlardır. Verilen bir MMA konsantrasyonunda, lif ağırlık kazancının tersine başlatıcı konsantrasyonun karekökünün artmasıyla doğrusal olarak arttığı, verilen bir başlatıcı konsantrasyonunda lif ağırlık kazancı MMA konsantrasyonunun artmasıyla arttığı gözlenmiştir. C-13 CP/MAS NMR' ı MMA graflamaya bakılmaksızın değişmeden kalmış birincil ve ikincil yapıyı, ipek lifi ve MMA graft kopolimer arasındaki yeni katılan hidrojen bağının eksikliği ve zayıf uyumu gösterdiği bulunmuştur. MMA- graflanmış ipek lifi üzerine graflamanın derecesi (lif matriksine gerçekten yüklenmiş MMA polimerinin gerçek miktarı) MMA polimeri ve ipek fibroini' nin 2 özel endotermik DSC pikinden ısı kapasitelerinin oranının belirlenmesinden değerlendirilebilmiştir. Endotermik pikler graflama tarafından lif ağırlık kazancının artmasıyla yüksek sıcaklıklara kayan MMA graft polimeri ve ipek lifinin termal parçalanmasına dayandırılmıştır. Bu bulgular yüksek termal dayanımı olan graflanmış ipek lifinin endüstriyel üretimi için yararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Misra ve arkadaşları [50], Himachali yünü üzerine etil metakrilatın hava ve azot atmosferinde, 45°C sıcaklıkta graft kopolimerizasyonunu sulu ortamda bir Co 60 kaynağı kullanarak gamma ışınlarıyla incelemişlerdir. Graft yüzdesine toplam doz, monomer konsantrasyonu ve çeşitli asitlerin (HCl, H₂SO₄, HClO₄, CH₃COOH gibi) etkisini incelemişlerdir. Maksimum graft yüzdesinin H₂SO₄ ün kullanılmasıyla elde edildiğini bulmuşlardır. Bu araştırmaların sonucunda diğer asitlerin de graflamaya

etkilerinin sıralanmasının $H_2SO_4 > HCl > HNO_3 > CH_3COOH$ şeklinde olduğunu bulmuşlardır. Ve IR spektrumunda elde edilen 1730 cm^{-1} piki graflamanın bir kanıtı olarak göstermişlerdir. Misra ve arkadaşları bu graft kolimerizasyon için aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir.



WH: yün fiber M: monomer R.: radikal

Das AM ve arkadaşları [51], duttan elde edilmeyen *Antheraea Assama* türü ipek lifi üzerine metilmetakrilat (MMA)'ın graft kopolimerizasyonu sulu ortamda $KMnO_4$ okzalik asid redoks başlatıcısı kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Burada graflama oranı (%) başlatıcı (okzalik asid) ve H_2SO_4 konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve zamanın fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada, okzalik asid ve H_2SO_4 konsantrasyonu sırasıyla 1.25×10^{-2} mol/L ve 16×10^{-2} mol/L' nin üzerine doğru artarak ilerledikçe graflama oranı artmıştır. Graflanmış ürün Infrared (IR) spektroskopisinin yardımıyla karakterize edilmiş ve aynı zamanda graflanmış ve graflanmamış ipek liflerinin 30- 800 °C sıcaklık aralığı ve statik havada, 20 °C ve 30 °C olan 2 sıcaklık oranında TGA, DTG ve DTA kullanarak termal bozunmaları ile ilgili çalışma yapılmıştır. Graflanmış ürünler termal olarak graflanmamış olandan daha sağlam olduğunu ve graflanmış liflerin su tutma değerleri, graflamadaki (%) artma ile düzenli olarak azaldığını deneysel olarak bulmuşlardır

Rajani K ve arkadaşları [52], 30- 55 °C' de sulu sülfürik asid içinde ipek lifleri üzerine akrilamidin başlatıcı olarak Mn (III)- sülfat kullanılan graft kopolimerizasyonu incelenmiştir. Graflama reaksiyonu monomer konsantrasyonu, Mn (III), sülfürik asit, sıcaklık değişkenleriyle ve ayrıca modifiye edilmiş ipekle

çalışılmıştır. Graflama verimi 0.85 M büyüklüğündeki monomer konsantrasyonunun artmasıyla anlamlı bir şekilde artmış sonrasında oran düştüğü görülmüştür. Mn (III) ve H⁺ iyonu konsantrasyonunun artmasıyla graflama verimi arttığı, daha sonra ise uygun konsantrasyonda graflama veriminde azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Reaksiyon derecesi sıcaklığa bağlı olup sıcaklığın artmasıyla graflama arttığı sonucuna ulaşmışlardır. Çalışılmış olan çözücü bileşimi arasında %10 çözücü içeren su/ çözücü karışımı graflama için en uygun ortam gibi görünmektedir ve ayrıca çözücü bileşiminin artmasıyla graflama verimi azaldığı gözlemlenmiştir. Graflama reaksiyonu üzerine ilave edilen çeşitli geçiş metal tuzları, aromatik ve heterohalkalı aminler gibi maddelerin etkisi çalışılmıştır. Graflama için uygun bir mekanizma önerilmiştir. Son olarak liflerin özelliklerindeki değişimi araştırmak ve graflamanın olmasını sağlamak amacıyla graflanan örneklerin termal analizi (TGA) gibi fiziksel karakterizasyonu yapılarak sonuçları ortaya koymuşlardır.

Karmakar SR ve arkadaşları [53], yabani ipek ve bundan elde edilen ipek kumaşlarındaki homopolimer oluşumunu en aza indirmek için seryum amonyum sülfat ve potasyum peroksidisülfat kullanarak metil metakrilat (MMA) ve Metakrilik Asid (MAA) olarak isimlendirilen 2 monomer ile graft kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişler ve en iyi graflamanın şartlarını belirlemeye çalışmışlardır. Ayrıca asidik, bazik ve reaktif boyar maddeler kullanarak boyama işlemi sırasında, sonrasında ve öncesinde graflama yapılarak boyama davranışındaki değişimler araştırılmıştır. İpliğin boyanabilirliğini MAA ve MMA ile graft kopolimerizasyonun etkilediğini gözlemişler. Boyamadan önce ve sonra graflanan ipek liflerinin değişik fiziksel özelliklerindeki etkileri gözlemlemişlerdir.

S.Madakbaş'ın Y.Fırat'la [54,55], yaptığı çalışmada, selüloz üzerine metil metakrilatın graft kopolimerizasyonu, başlatıcı olarak seryum amonyum nitrat ve seryum sülfat kullanarak, sulu nitrik asitli ve asitsiz ortamda incelenmiştir. Bu çalışmada monomer konsantrasyonunu sabit tutarak, selüloz miktarı ile graft yüzdesinin değişimi ve selüloz miktarı sabit tutarak, monomer konsantrasyonu ile graft yüzdesinin değişimi incelenmiştir. Graft yüzdesinin, asitli ortamda selüloz miktarının artması ile arttığı, sulu ortamda ise önemli miktarda değişmediği bulunmuştur. Deneysel olarak monomer konsantrasyonu arttıkça graft yüzdesinin azaldığı bulunmuştur. Bulunan sonuçlar, N₂ atmosferinde çalışan diğer araştırmacıların sonuçlarından daha yüksektir. Aynı zamanda maddelerin katılım sırasının değişmesinin graft yüzdesini etkilemediği de saptanmıştır.

Abdurrahmanoğlu ve Fırat [56], başlatıcı olarak seryum (IV) amonyum nitrat kullanarak, selüloz üzerine vinil asetat, vinil asetat- metil metakrilat ve etil akrilatın graft kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Normal şartlarda yapılan çalışmalarını azot atmosferinde de tekrarlamışlardır, farklı reaksiyon sıcaklıklarında (30°C ve 45°C), ayrıca sulu asitli ve asitsiz ortamlarda çalışmışlardır. Değişik selüloz miktarı, başlatıcı ve monomer konsantrasyonları kullanmışlardır ve bu parametrelerin graft yüzdesine etkisini incelemişlerdir.

Hernandez ve arkadaşları [57], tavuk tüyündeki keratini KMnO₄-malik asit redoks sistemi varlığında metil metakrilatla graft kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Orjinal lifler ve graftlanmış lifler IR ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmişler ve termal davranışlarını belirlemek için TGA ve DSC ile çalışılmıştır. Graftlanmış lifin yüzeyi SEM ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları graftlamanın etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir ve bu graftlanmış keratinin asidik hidrolizi sonrasında ninhidrin testi ile teyit edilmiştir.

Tirişoğlu ve Fırat [58], nişastanın etil akrilatla graft kopolimerizasyonu, seryum (IV) amonyum nitrat (SAN) başlatıcı sistemi kullanılarak geniş monomer konsantrasyonu aralığında gerçekleştirmişlerdir.. Reaksiyonlarda apraz bağlayıcı olarak *N,N'*- Metilen bis akrilamid (MBA) kullanılmış ve elde edilen kopolimerler saflaştırılarak graftlanma parametresi hesaplanmış ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Kopolimerler termal olarak da incelenmiş ve SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerlerde monomer konsantrasyonunun artması ile termal kararlılığın arttığı gözlenmiştir.

Sood ve arkadaşları [59], yünün graft kopolimerizasyonunda yündeki –SH grubunun rolünü belirlemek için, mangan asetilaseton başlatıcı sisteminde metil metakrilatla graft kopolimerizasyon deneylerini yapmışlardır. Yünün indirgenmesi tiyoglikolik asit varlığında sulu çözeltide gerçekleşmiştir. Graftlama veriminin mangan asetilaseton, metilmetakrilat, nitrik asit, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu bulmuşlardır

İridağ ve arkadaşları [60], yün ve ipeğin iyi bilinen protein bazlı fiberler olmaları, ayrıca bunların çevresel kararlılık, tek(unique) mekanik özellik ve biyomoleküllere uyumluluk gibi özellikleri sebebiyle biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir olmaları ve bunların da ötesinde biyomateryal olarak film ve membran halinde kullanılabilmeleri gerçeğine dayanarak, Bombyx mori ipek lifinin ve yün keratininin karakterizasyonunu çözeltide ve katı fazda incelemişlerdir. İpek lifini ve

yün keratini çözerek, çözeltideki davranışlarını analiz etmişlerdir. Partikül boyut dağılımı, moleküler ağırlık dağılımı, Fourier Transform İnfrared ve X-ışını analiz tekniklerini kullanarak karşılaştırma yapmışlardır. Keratinin çözeltide daha kararlı, katı halde daha amorf yapıda olduğunu bulmuşlardır.

Kojima K, ve arkadaşları [61], daha önceki çalışmalarında organik çözücülerdeki tri- n- büttilboran ile metil metakrilat (MMA)' ın polimerizasyonuna piridin ve türevlerinin yardımcı katalizör etkilerini ortaya koymuşlardır. Vinil monomerlerinin trialkilboran-başlatılmış polimerizasyonuna ilave ettikleri yöntemde tri- n- büttilboran da protein ve lifler üzerine MMA' nın graft kopolimerizasyonu başlatılabildiğini gözlemlemişlerdir. Her ne kadar trialkilboranlar vinil bileşiklerinin polimerizasyonu için iyi başlatıcılar olarak bilinse de, bununla ilgili çalışma sayısı çok azdır. Bu çalışmada ise protein ve lifler üzerine tri- n- büttilboran ile MMA' nın graft kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Lifler üzerine MMA' nın grafitlanması 37 °C' de suda ve organik çözücülerde gerçekleştirilmiştir.

Hebeish ve Mehta [62], pamuk, viskoz ve hidroselüloz üzerine akrilonitrilin grafitlanmasını farklı başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarında, üç farklı sıcaklıkta, seryum(IV)amonyum nitrat ve sülfat kullanarak incelemişlerdir. Grafitlama veriminin seryum(IV) amonyum nitrat kullanıldığında düşük sıcaklıklarda seryum(IV) amonyum sülfat kullanıldığında ise yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğunu göstermişlerdir.

Yutaka Kawahara ve arkadaşları [63], yabani ipek liflerinde (Çin dut ağacı ipek lifleri), Hindistan muga ipek liflerinde metakrilamid'in graft kopolimerizasyonu incelemişler ve polimer eklenme seviyelerini araştırmışlardır. Bu yabani ipek lifleri için polimer eklenmesi ticari dut ipek liflerinde gözlemlendiği gibi geniş olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte bu yabani ipek lifleri için polimer eklenme seviyesi grafitlama uygulamasından önce bir sodyum hidroksid' in sulu çözeltisi ile şişme uygulaması yapılması yoluyla arttığı kanıtlanmıştır.

Tirişoğlu ve Fırat [64], Mn(III)- pirofosfat başlatıcı sistemini kullanarak, nişasta üzerine metil metakrilatın graft kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarını normal şartlarda yapmışlardır ve aynı çalışmalarını azot atmosferinde yaparak tekrarlamışlardır, farklı reaksiyon sıcaklıklarında (30°C, 45°C) çalışmışlardır. Sulu asitli ve asitsiz ortamlarda çalışmışlardır. Selüloz miktarı, monomer ve başlatıcı konsantrasyonu gibi parametrelerin farklı miktarlarında

çalışmışlar ve bunların reaksiyona ilave edilme sıralarını değiştirerek graflanma üzerine etkilerini araştırmışlardır.

Abdurrahmanoğlu ve Fırat [65], çalışmalarında pamuk ipliği üzerine MMA/VAc karışımının graft kopolimerizasyonunu Mn(III)-pirofosfat başlatıcı sistemi varlığında, asitsiz ortamda ve N₂ atmosferinde gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca etil akrilatın pamuk ipliği üzerine graflanmasını SAN başlatıcısını kullanarak gerçekleştirmişlerdir ve yüksek graft yüzdesi elde etmişlerdir. Elde ettikleri kopolimerleri FTIR analizi ve graflanma parametreleri yardımı ile karakterize etmişlerdir

Shukla ve Sharma [66], metil metakrilatın yün üzerine graft kopolimerizasyonunu seryum (IV) amonyum nitrat- tiyoglikolik asit redoks sistemini kullanarak incelemişlerdir. Monomer konsantrasyonunu 0.0278 M dan 0.046 M a artmasıyla graft yüzdesinin azaldığını bulmuşlardır.

Chen GQ ve arkadaşları [67], hava varlığında potasyum persülfat (KPS) kullanan sulu alkollü bir sistemde ipek üzerine etilen glikol dimetilakrilat (EGDMA)' ın graflanması araştırmışlar. Yapılan çalışmada monomer, başlatıcı ve formik asidin konsantrasyonu, sıcaklık ve zaman gibi graflama şartlarının graflama verimine etkilerini belirlemişler. En uygun graflama şartları T= 80 °C, t= 30 dakika, [KPS] = % 1.85 [monomerin ağırlığında(owm)], [formik asid]= % 0.2 (V/V) , [EGDMA]= % 80 [lifin ağırlığında (owf)] olarak bulunmuştur. Ayrıca 50-80 °C' de graflamanın aktivasyon enerjisi EGDMA için 71.31 kJ/ mol olarak bulunmuştur. Graflama verim değeri monomerin konsantrasyonuyla uyumlu olduğu görülmüştür.. Sonuçta ipek üzerine EGDMA' nın graft kopolimerizasyonu ipek kumaşlarının buruşmazlık apresinin iyileştirilmeside etkili olduğunu gözlemlemişlerdir.

Mosleh S ve arkadaşları [68], ipeğin özelliklerinin iyileştirilmesi ve endüstride kullanım alanını arttırmak amacıyla ipeği modifiye etmişlerdir. Bu araştırmada, glisidil metakrilat (GMA) ve akrilamid(AaM) veya bunların karışımı, reaksiyon için başlatıcı ve hızlandırıcı olarak amonyum persülfat (APS), bakır sülfat kullanarak bir graflama kimyasal redoks tekniğini benimsemişlerdir. Homopolimerizasyon reaksiyonunu azaltmak için ihtiyaç olan en uygun APS ve bakır sülfat konsantrasyonu GMA ve AaM durumunda olduğu saptanmıştır. Graflama verim yüzdesinin, çalışılmış olan başlatıcı, monomer konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve sıcaklığı içeren değişik parametrelerden oldukça etkilendiği bulmuşlardır.

El-Gendy ve arkadaşları [69], yün üzerine akrilik asit, akrilonitril ve bunların karışımlarının ışımaya yoluyla graft kopolimerizasyonunun kinetik çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Monomer konsantrasyonunun, zamanın, ışımaya sıcaklığının ve dokuma yönünün graft kopolimerizasyonunun kinetiği üzerine etkilerini çalışmışlardır. Graftlama derecesinin, su-metanol çözücü oranına ve alkol oranına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Graftlama oranının, ışımaya sıcaklığındaki (276-308 K) artışla arttığını gözlemlemişlerdir. Hesaplanan aktivasyon enerjilerinin, yaklaşık aynı olduğunu (16.4-17.2 kJ/mol) bulmuşlardır. Akrilik asit, akrilonitril ve bunların karışımlarının yünü graftladığını, graftlanmış ürünlerin Sandrocril mavisine boyanma eğilimine bakarak doğrulamışlardır. Yün graftlarının oluşumunu ve graftlama sonucundaki yapısal değişimleri FTIR ve X-ışını analizi ile incelemişlerdir.

Chen GQ ve arkadaşları [71], ipek lifleri poietilen glikol dimetakrilat (PEGDMA) ile graftlamak suretiyle kimyasal olarak modifiye etmişler ve DSC, TGA bunların dışında da dinamik viskozite ölçümleri vasıtasıyla bu graftlanmış ipek liflerinin yapısı ve termal özelliklerinin graftlama verimiyle ilişkisini araştırmışlardır. PEGDMA ile graftlanmış ipek liflerinin DSC ve TGA sonuçlarında görülen bozunma piklerinin yüksek sıcaklıklara kayması PEGDMA ile ipek liflerinin graftlanması sonucunda termal özelliklerinin iyileşmiş olması sonucuna varmışlardır. Dinamik mekanik veriler graftlama veriminin artmasını takiben major kayıp pikinin genişlediğini ve sıcaklığın düşük değerlere kaydığını göstermişlerdir.

Furuzono ve arkadaşları [72], 2-metakriloil oksietil fosforilkolin (MPC) kumaşa modifiye edilmiş 2-metakriloil oksietil izosiyanat (MOI)' in vinil bağlarıyla heterojen bir sistemde ipek kumaşına graft etmişlerdir. Önce ipek kumaşı 35 °C' de di-n-bütilin (IV) dilaurat ve hidrokinon kullanarak susuz dimetil sülfoksi' te MOI monomeri ile modifiye edilmiştir. Kumaşa modifiye edilmiş MOI monomerinin doymuş ağırlık artışı orijinal ipeğe karşı % 7.3 olmuştur. İkinci olarak bir azo polimerizasyon başlatıcısı olarak 2-2'- azo bis [2- (2- imidazolin- 2- il) propan dihidroklorür] kullanarak MOI modifiye edilmiş ipek üzerine MPC ile graft polimerizasyon iletirilmiştir. Neticede graftlanmış MPC' nin ağırlığı ağırlıkça % 26 kadar arttığını gözlemlemişlerdir. MOI modifiye edilmiş ve MPC graftlanmış ipek kumaşları Fourier Transform Infrared (FT- IR) spektroskopisi ile analizini yapmışlar. Yapılan çalışmada ipek kumaşının biyo uyumluluğunun iyileştirilmesini doğrulamak için başlangıç olarak trombosit yapışması laktat dehidrojenaz ölçülerek test edilmiştir. Poli MPC- graftlanmış ipek kumaşına yapışan trombositlerin sayısı insan

trombositçe zengin plazması (1.0×10^6 trombosit. cm^{-2}) ile temas ettikten 60 dakika sonra MOI modifiye edilmiş ipek ve orijinali karşılaştırıldığında onda biri kadar azaldığını görmüşlerdir.

Nada ve arkadaşları [73], pamuk üzerine metil metakrilatın graft kopolimerizasyonunu hava ve azot atmosferinde seryum tuzu kullanarak araştırdılar. Reaksiyon şartlarına bazı organik çözücülerin (benzen, metanol), monomer konsantrasyonunun, zamanın etkisini incelediler. Monomer konsantrasyonunun artmasıyla graft etkinliğinin arttığını buldular.

Tsukada M, ve arkadaşları [74], metil metakrilat (MMA) ile graflanmış ipek liflerinin yapısal değişimleri ağırlık artışıyla ilişkili olarak araştırılmıştır. Her ne kadar önce % 0- 30 ağırlık artışı aralığındaki aşırı düşüş gösterse de lif eksenine paralel ve dikey olan her iki kırılma indisi ağırlık artmasının artışıyla azalmıştır. Buna uygun olarak çift kırılım izotropik kırılma indeksi azalmış olsa da MMA graflanmış ipek liflerinin kristallliği ve moleküler yönelmesinin düşük derecesi önerilmiştir. Bununla birlikte X- ışını kırılma eğrileri kristal yapının bozulmadan kaldığını göstermiştir, MMA graflamaya bakılmaksızın lifin amorf alanında tercihli olarak MMA polimer eklenmiş olduğunu belirtmiştir. Graflanmış ipek liflerinin gerilme direnci ve uzama kırılması kuru ve ıslak konumda ölçülmüş, çalışılmış ağırlık artışı üstünde kademeli olarak azalmıştır. Her ne kadar özellikle yüksek ağırlık artışlarındaki farkların azalmasıyla sonuçlanmış graflanmış polimer hidrofobik yapıya sebep olsa da ıslak konumdaki MMA- graflanmış ipek lifleri karşılaştırmalı olarak düşük çekme ve kopma değerleri sergilemiştir. TMA analizleri % 30- 50 ağırlık artış aralığında son genişlemenin başlangıç sıcaklığının yüksek bir değere kaydığını göstermiştir.

Pimanpang S ve arkadaşları [75], su damlası temas açısına ipek ve parilen polimerlerinin yüzey pürüzlülüğünün ve yüzey kimyasının etkileri Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ve X- ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanarak araştırmışlar. AFM görüntüleri H_2SO_4 ve H_3PO_4 çözeltileri ile işlem görmüş ipek ve Parilen' in yüzey morfolojilerinin işlem görmemiş ipek ve Parilen' inkilere nitelik olarak benzer olduğunu göstermişlerdir. Bununla birlikte ipek' teki ilerleme (θ_a) ve çekilme (θ_r) temas açıları H_2SO_4 ile işlem gördükten sonra etkileyici bir şekilde sırasıyla $\theta_a: 70 \pm 3^\circ$ ve $\theta_r: 63 \pm 2^\circ$ den $\theta_a: 37 \pm 2^\circ$ ve $\theta_r: 34 \pm 3^\circ$ ye azaldığını ortaya koymuşlardır. Tersine H_3PO_4 ile işlem görmüş ipek veya H_2SO_4 ya da H_3PO_4 ile

işlem görmüş Parilen' de ilerleme ve çekilme temas açıları birkaç dereceyi geçmeyecek şekilde değişmiş olduğunu bulmuşlardır. Ancak H_3PO_4 , H_2SO_4 ile kıyaslandığında ipek yüzeyindeki etinil ($-C\equiv C-$) bağı ile daha yavaş reaksiyon verdiği görülmüştür. Bilindiği gibi parilen kimyasal olarak ipektan daha inerttir. Nitekim H_2SO_4 ve H_3PO_4 çözeltilerinin her ikisinde parilen ile ilerleme ve çekilme temas açılarında zayıf değişimlerle sonuçlanarak daha az reaksiyon verdiği görülmüştür.

Misra ve arkadaşları [76], vinil monomerlerin reaktivliklerini karşılaştırmak için SAN başlatıcı sisteminde Himachali yününün metilmetakrilat ve akrilik asitle graft kopolimerizasyon deneylerini yapmışlardır. Nitrik asidin reaksiyonu katalizlediğini göstermişlerdir. Graflama yüzdesinin nitrik asid konsantrasyonunun, SAN konsantrasyonunun, monomer konsantrasyonunun, zamanının ve sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu belirtmişlerdir. Farklı vinil monomerlerin reaktivliklerini, daha önce aynı laboratuvarında yapılan çalışmalarını da sıralayarak;

Metilakrilat > Etilakrilat > Metilmetakrilat > Vinilasetat > Akrilik asit olarak bulmuşlardır.

Hiroyuki ve arkadaşları [77], yenilenmiş ipekböceği ipek fibroinin X- ışını analiz ölçümleri diferansiyel dönmesel dağıtım fonksiyonları (DRDF'ler)' in analizinden yapısal karakteristiklerinin belirleyerek yapmışlardır. Yenilenmiş ipek fibroinin kristal yapıları ve nanokristallerinden alınan X- ışını saçınım örneklerinin sıcaklığa bağımlılığı yüksek sıcaklık fırını kullanarak araştırılmıştır. Aynı zamanda zaman çözümüyle X- ışını profilleri suyun ilavesinin sebep olduğu yapısal değişimlerin kinematik modellerinin kurulması için gözlenmiştir. Nanokristal yapıların model sırası, yapısal birimlerin ipeğin kristal yapısının bir parçası olduğunu kabul etmiştir ve bu daha önce anlatılmış yapısal kusurlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Deneysel ve simule edilmiş DRDF' lerin kıyaslanmasıyla nanokristal yenilenmiş ipeğin İpek-I kristal (Tip- I tabakalar)' deki atomik düzenlenmeye benzer bölgesel olarak sıralanmış atomik tabakaları olduğu ve son aşamada yapısal değişimin küçük kristallerle oluşan İpek- II (Tip- II kristaller)' ninkine benzer yapıda uyumlu nanokristaller olduğu belirlenmiştir. Ayrıca zaman çözümüyle DRDF' ler Tip- I ve Tip- II'deki yapısal değişimleri ve Tip-I tabakalarının sırasının her ikisini de kantitatif olarak açıklamışlardır. Küçük Tip- II kristalliğinin oluşumu önceki çalışmada anlatılmış ipek böceğinin ipek bezi ve ipek üreten organının çiftkırılım ölçümleri vasıtasıyla İpek- II' nin çekirdeklenmesi ile uyumlu olarak bu çalışmada da

görülmüştür. X-ışını saçınımı nanokristal organik yapıların yapısal karakteristiklerini anlamak için kullanılabilir bir teknik olduğunu vurgulamışlardır.

Nrusinha P, ve arkadaşları [78], Ce (4)- sükroz redoks sistemi ile ipek lifleri üzerine metil metakrilatın graft kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Bilindiği gibi doğal polimerlerin graflama yoluyla kimyasal modifikasyonu son yıllarda büyük bir ilgi görmüştür. Vinil monomerlerin kapsamlı çeşitleri sayesinde doğal liflerin özelliklerinde önemli modifikasyonların ortaya konması için graflama bugün muhtemel etkili bir metod olmuştur. Doğal lifler üzerine vinil graft kopolimerizasyonu genellikle serbest radikal başlama mekanizması yoluyla başarılmıştır. Birinci basamak muhtemelen hidrojenin ayrılmasından dolayı lif molekülünün iskeletindeki serbest radikal bölgelerinin oluşumunu içerir. Bu yüksek enerji radyasyonu redoks sistemlerinin kullanılması gibi birkaç yolla gerçekleştirilebilir. Ayrıca serbest radikaller seryum iyonları gibi kuvvetli yükseltgen ajanların kullanımı ile de üretilebilir. Son yıllarda selülozik ve diğer tekstil materyallerindeki vinil monomerlerin graft kopolimerizasyonun başlatıcısı olarak 4 değerli seryum iyonunun kullanımı diğer bilinen demir-hidrojen peroksit ve tiosülfat-persülfat redoks sistemleri ile karşılaştırıldığında onun yüksek graflama verim değerinde büyük önemi olan bir artış olmuştur. İşte Nrusinha ve arkadaşları bu çalışmada daha yüksek graflama verimi elde etmek amacıyla çeşitli doğal lifler üzerine Ce (IV), permanganat, V (V) ve diğerleri gibi katalistlerin ve glukoz, sükroz ve diğerleri gibi karbohidratların yardımcı katalizör olarak kullanıldığı vinil graft polimerizasyonunu incelemişlerdir.

Tsukada ve arkadaşları [79], metakrilonitril (MAN) ile graflanmış ipek liflerinin fiziksel özelliklerindeki değişmeler ağırlık artışının bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Ağırlık artışı reaksiyonun ilk 60 dakika süresince düzenli bir şekilde artmış ve 4 saat kadar sonra kademeli olarak bir denge değerine (%60) ulaşılmıştır. İpek liflerinin başlangıç çekme dayanımı MAN graflanmasıyla azaldığı görülmüştür. MAN graflanmasına bakılmaksızın ipek liflerinin kristal yapısı değişmeden kaldığı, bununla birlikte liflerin içine doğru olmayan bağlanmış MAN polimerine karşılık gelen %60 'lık bir ağırlık artışı ile graflanmış ipek liflerinin X-ışını saçınım eğrilerinde bir küçük ve geniş pik görülmüştür. X-ışını saçınım eğrilerinden değerlendirilmiş kristal alandaki ipek fibroin halkalarının moleküler yönelmesi anlamlı bir şekilde değişmemiş olup MAN polimerinin kristal değil de amorf alana

bağlanmayı tercih ettiği anlamına gelen ağırlık artışı olurken çift kırılım ve izotropik refraktif indeksin her ikisinde de azalma olduğu sonucuna varmışlardır.

Samal ve Sahu [80], İndia yünü üzerine metil metakrilatın graflanmasını başlatıcı olarak Vanadyum(IV)-asetil aseton kompleks sistemi ile incelemişlerdir. Sulu asitli ortamda, 3 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon 50 °C sıcaklıkta uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda, monomer konsantrasyonunun artışıyla graft veriminin değişimini incelemişlerdir.

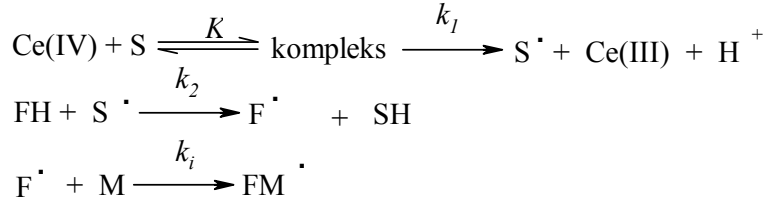
Zhong G ve arkadaşları [81], doğal ipek kumaşı üzerine N- metilolakrilamid (NMA)'in ışımaya ile uyarılmış katı faz graft kopolimerizasyonu incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda uygun reaksiyon şartları oluşturularak graft kopolimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada ayrıca, ışınlanmadan önce doğal olarak ve 37- 105 °C' de etüvde kurutulmuş örnekler üzerine oda sıcaklığında γ - ışınlanmasıyla çalışılmıştır.

Bashar ve arkadaşları [82], pamuk, suni ipek ve ipek iplikleri, farklı MMA monomer içeriklerinde şişme çözücüsü olarak kullanılan metanolün varlığında ^{60}Co gama kaynağı ile ışınlanma yoluyla graflamışlardır. En yüksek graflama ipek ile (%35) meydana gelmiş, suni ipek (%22 ile) takip etmiş ve en az graflama pamuk ipliği (%17) olmuştur. MMA + MeOH sisteminin çok az miktarda bir katkı içermesi graflanmış ipliğin graflama ve germe dayanımının her ikisini de arttığı gözlemlenmiştir. Gerilme dayanımının artması için graflama işleminde yardımcı katkılar çok iyi bir rol oynadığını bildirmişlerdir. Graflanmış ipliğin su çekme ve denge nem içeriği belirlenmiştir.

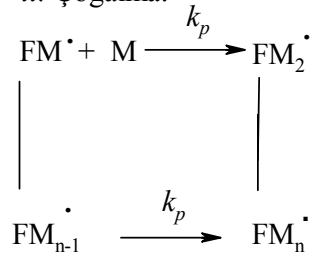
Hebeish ve arkadaşları [83], başlatıcı olarak trikloro asetik asit-bis asetenilasetonato Cu^{2+} sistemi kullanılarak akrilo nitrilin ve metil metakrilatın yün ile graflanmasını incelemişlerdir. Reaksiyon 60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve yapılan çalışma neticesinde monomer konsantrasyonunun artmasıyla graft veriminin azaldığını göstermişlerdir.

Mohanty ve arkadaşları [84], modifiye edilmiş ananas yaprağı lifler üzerine metil metakrilatın graflanmasını Ce(IV) – N – asetilglisin başlatıcı sistemini kullanarak araştırmışlardır. Farklı monomer, başlatıcı ve sülfirik asit konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklık ve reaksiyon zamanlarında çalışmışlardır. bir reaksiyon mekanizması önermişlerdir:

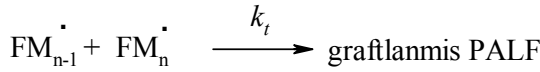
i. Baslama:



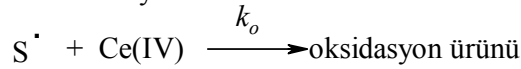
ii. Çogalma:



iii. Sonlanma:



iv. Oksidasyon:



Burada organik substrat (N-asetil glisin) S ile ananas yaprağı lifi PALF ile, PALF makromolekülü FH ile, PALF makroradikali F ile, monomer ise M ile gösterilmiştir.

Liouni ve arkadaşları [85], başlatıcı olarak $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ya da $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ –LiBr kullanarak, indirgenmiş yün üzerine bütül, desil, ve oktadecil metakrilatın graft polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Monomer ve monomer konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinin graflama yüzdesi üzerine etkilerini çalışmışlardır. Graflamanın gerçekleştiğini taramalı elektron mikroskobu, boyutlandırma kromatografi ve infrared spektrumu ile kanıtlamışlardır. Ayrıca, bütül, desil, ve oktadecil metakrilat için başlatıcı sistemi olarak $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ –LiBr kullanılmasının, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'dan çok daha etkili sonuç verdiğini bulmuşlardır. Graflamanın,

konsantrasyon ve monomerin yan yan grubunun çeşitlendirilmesiyle, sıcaklıkla, ve reaksiyon zamanıyla kontrol edilebileceğini göstermişlerdir.

II.4.1. İpeğin Termal Karakterizasyonu İle İlgili Yapılan Çalışmalar.

Chen GQ ve arkadaşları [86], ipek lifleri polietilen glikol dimetakrilat (PEGDMA) ile graftlamak suretiyle kimyasal olarak modifiye etmişler ve DSC, TGA bunların dışında da dinamik viskozite ölçümleri vasıtasıyla bu graftlanmış ipek liflerinin yapısı ve termal özelliklerinin graftlama verimiyle ilişkisi araştırmışlardır. PEGDMA ile graftlanmış ipek liflerinin DSC ve TGA sonuçlarında görülen bozunma piklerinin yüksek sıcaklıklara kayması PEGDMA ile ipek liflerinin graftlanması sonucunda termal özelliklerinin iyileşmiş olması sonucuna varmışlardır.

Narasimhan ve arkadaşları [45], etil akrilat, n-butil akrilat, metakrilat ve metil metakrilatın pamuk ipliği üzerine graft kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Graftlanan ürünleri termogravimetrik analiz ile incelemişlerdir. Artan graft yüzdesi ile termal kararlılığın arttığı göstermişlerdir.

Chen G ve arkadaşları [87], hava varlığında potasyum persülfat (KPS) kullanan sulu alkollü bir sistemde ipek üzerine etilen glikol dimetilakrilat (EGDMA)' ın graftlanması araştırılmıştır. Monomer, başlatıcı ve formik asidin konsantrasyonu, sıcaklık ve zaman gibi graftlama şartlarının graftlama verimine etkileri belirlenmiştir. En uygun graftlama şartları $T= 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t= 30$ dakika, $[\text{KPS}]=\%1.85$ [monomerin ağırlığında(owm)], $[\text{formik asid}]= \% 0.2$ (V/V) , $[\text{EGDMA}]= \% 80$ [lifin ağırlığında (owf)] olarak bulunmuştur. $50- 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de graftlamanın aktivasyon enerjisi EGDMA için 71.31 kJ/ mol olarak bulunmuştur. Graftlama verim değeri monomerin konsantrasyonu ile uyumlu olabilmıştır. İpek üzerine EGDMA' nın graft kopolimerizasyonu ipek kumaşlarının buruşmazlık apresinin iyileştirilmesinde etkilidir.

Ingram ve arkadaşları [88] graftlanmış yünün su çekmesi gibi özelliklerini çalışarak fiberdeki polimerin yerinin önemini göstermişlerdir. Yündeki graftlanmış polistirenin yerini tayin etmek için elektron mikroskobu ve düşük açılı x- ışını difraksiyonu kullanmışlardır.

Das A ve arkadaşları [38], antheraea assama ipek lifi üzerine akrilamid ve metilmetakrilat'ın graft kopolimerizasyonu Ce-IV başlatıcı sistemi kullanarak sulu ortamda gerçekleştirmişlerdir. Graftlamanın kapsamı reaksiyon zamanı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak değerlendirilmiş, graftlanmış ürün Infrared spektroskopisi ile

karakterize edilmiştir. Onların termal davranışı 20°C dakika⁻¹ de 30-800°C aralığında statik havada TG ve DTG teknikleriyle ve yüzey karakteristikleri taramalı elektron mikroskopu yardımıyla çalışmışlar.

Turky ve arkadaşları[89], polipropilen/polimetil metakrilatı-cam yün graft karışımlarını (glass wool) hazırlayarak bunların bazı fiziksel özelliklerini karakterize etmişlerdir. Polimerizasyon prosesini potasyum persülfat ve potasyum persülfat/aseton sodyum bisülfite redoks çift başlatıcı sistemlerini kullanarak 60° ve 70° C’lerde gerçekleştirmişlerdir. Graftlama yüzdesi ve dönüşüm yüzdesi üzerine potasyum persülfat veya potasyum persülfat/aseton sodyum bisülfite kullanılımasının etkisini incelediklerinde, potasyum persülfat kullanılması durumunda dönüşüm yüzdesi değerlerinin potasyum persülfat/aseton sodyum bisülfite göre daha yüksek olduğunu, ancak graftlama için bunun tersinin geçerli olduğunu, başlatıcı olarak potasyum persülfatın daha düşük graftlama yüzdesi verdiğini rapor etmişlerdir [74].

Ojah R ve arkadaşları [46], metil metakrilat(MMA) Bombyx mori lifine kopolimerize işlemini gerçekleştirmişlerdir. Graft kopolimerleşme, görünür ışık varlığında yarı iletken (CdS) parçacıkların fotokatalizör olarak kullanıldığı MMA’nın fotopolimerleşmesi ile yapılmıştır. Trietilamin (Et₃N) ve etilen glikol gibi katkı maddelerinin graft kopolimerleşmeye etkileri araştırılmıştır. %10-20 homopolimer oluşumu ile %2-10 graft çevrilmesine ulaşılmıştır. Homopolimerin ayrılmasından sonra graft kopolimer yani graftlanmış lif SEM, FTIR, DSC ile termal olarak karakterize edilmiştir. Graflanmış ipek lifin kimyasal direnci, graflanmamış ipek lifi ile kıyaslanmıştır.

Chang S, ve arkadaşları [90], CdS kuantum noktaları γ - ışını ışınlanması yoluyla ipek lifleri yüzeyinde sentezlenmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ölçümleri ipek yüzeyindeki partiküllerin 15 nm çapından daha küçük olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda enerji dağılım spektrumu (EDS), X- ışını saçınımı (XRD), lazer taramalı aynı odaklı mikroskop (LSCM) ürünün özelliklerini tanımlamak araştırmak için kullanılmıştır. Bundan başka γ - radyasyonu altında ipek liflerinde CDS QDs’ lerin oluşum mekanizması genel olarak tartışılmıştır. Sonuçlar CdS QDs ile kaplanmış ipek liflerinin yapısal kumaşların bir uygulama aralığında akıllıca kullanılabilir.

Song Y ve arkadaşları [91], başlatıcı olarak seryum amonyum nitrat kullanarak ipek zambkı ve metil metakrilat’ın graft kopolimerleri sulu ortamda azot atmosferi altında sentezlemişlerdir. Graft kopolimerler (SS- g- PMA), FT- IR ve SEM ile

karakterize etmişler, termal özellikleri incelemişler ve SEM görüntüleri grafitlanmış SS'nin yüzey morfolojisinin PMMA parçalarının birleşmesi nedeniyle grafitlanmamış kopolimere göre daha pürüzlü olduğunu göstermişlerdir. Monomer konsantrasyonunun, grafitlama verimine kuvvetli etkisinin olduğunu, reaksiyon süresinin daha zayıf etkisini olduğunu belirtmişlerdir. Bu, grafit kopolimerizasyonuna farklı faktörlerin etkilerinin daha sonraki çalışmasına yol göstereceğini ortaya koymuşlardır.

Das ve arkadaşlar [92], duttan elde edilmeyen *Antheraea Assama* türü ipek lifi üzerine metilmetakrilat (MMA)'ın grafit kopolimerizasyonu potasyum permanganat (KMnO₄)- okzalik asid redoks başlatıcısı kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Monomer ve başlatıcı konsantrasyonu, reaksiyon zamanı ve sıcaklık gibi değişik parametrelerin grafitlamaya etkilerinin neler olduğunu ortaya çıkarmaya çalışmışlardır. Grafitlama verimi monomer konsantrasyonunun ve başlatıcı konsantrasyonunun, Mn (IV) 6x10³'ün üzerine artmasıyla anlamlı bir şekilde arttığı, ama daha sonra tekrar azaldığını görmüşlerdir. Ayrıca grafitlama oranı reaksiyon süresinin 4 saatin üzerine artarak ilerledikçe arttığı ve sonra azaldığı bulunmuştur. Yine bu çalışmada grafitlama verimi reaksiyon sıcaklığına bağlı olduğu ve grafitlama verimi 50 °C' de en fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuçta, grafitlanmış ürünlerin karakteristikleri infrared spektroskopisi ile değerlendirmişler ve grafitlanmış liflerin termal bozunması sırasında 30- 800 °C sıcaklık aralığı ve statik havada, 20 °C ve 30 °C ısıtma oranlarında termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) teknikleri kullanarak termal özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Wielage, Lampke ve arkadaşları [93], keten ve kenevir gibi doğal lifleri ve polipropileni termogravimetrik olarak ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile analiz etmişlerdir. DSC lerini azot atmosferinde ve 2, 5, 10K/dakika farklı ısıtma hızlarını kullanarak incelemişlerdir. Örneklerin TGA larını 160°C den 260°C ye kadar hava atmosferinde 40K/dakika ısıtma hızı ile izotermal olarak ısıtarak almışlardır. 160°C ye kadar hiçbir bozunma olmadığını ama bu sıcaklığın üstünde termal dayanıklılığın azalması ile birlikte bozunmanın başladığını gözlemişlerdir. Sıcaklıkla ağırlık kaybını selülozu referans alarak incelediklerinde ketenin selüloza göre daha hidrofilik bir yapıda olduğunu göstermişlerdir. Keten ve kenevirin yapısındaki liflerin sıcaklıkla ağırlık değişimini selülozdan çok farklı kıldığını bulmuşlardır

Elangovan ve arkadaşları [94], yünün vinil monomerlerle grafit kopolimerizasyon deneylerini geliştirmek amacıyla yünün termal özelliklerini

incelemişlerdir. TGA ve DSC teknikleriyle, metilmetakrilatla graflanmış yünün termal davranışları incelenmiştir. DSC analizlerinden yünün metil metakrilatla graft kopolimerizasyonu ile yapısal bir değişikliğe uğramadığı sonucuna varmışlardır.

Abdurrahmanoğlu ve Fırat [95], yaptıkları çalışmada selüloz, α -selüloz ve farklı molekül ağırlıklarındaki dekstranla, EA, GMA, EHMA gibi monomerler kullanarak graflanma reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri ürünlerin TG ve DSC ile termal özelliklerini incelemişlerdir. FTIR ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Farklı başlatıcı sistemlerinde hazırlanan kopolimerlerin termal analizlerinde ise C=C çift bağı içerenlerin termal dayanıklılığının daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Termal dayanıklılığı en yüksek kopolimerin ise ACVA ile sentezlenen kopolimer olarak tespit etmişlerdir.

Misra ve arkadaşları [96], metil metakrilat (MMA), metilakrilat (MA), etilakrilat (EA) ve bütillakrilat (BA) gibi akrilat monomerleriyle graflanmış yünün karakterizasyonunu, termal davranışına ve ortalama viskozite moleküler ağırlığına göre incelemişlerdir. MMA, MA, EA ve BA monomerlerinin graflama yüzdesini sırasıyla % 84, 17, 18, 23 olarak bulmuşlardır. Farklı graflanmış örnekler için termal kararlılık sırasını da aşağıdaki gibi rapor etmişlerdir:

Yün-g-PMMA > Yün-g-PMA > Yün-g-PEA > Yün-g-PBA

Yukarıdaki termal kararlılık sırasının, maksimum graflama yüzdesi veren monomerin aynı zamanda daha yüksek termal kararlılık sağladığına işaret ettiğini vurgulamışlardır. Polimerlerin ortalama viskozite moleküler ağırlıklarını graflama yüzdesi ile monomer ve başlatıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tanımlamışlardır. Graflama yüzdesi arttıkça graftlardan izole edilen homopolimerin moleküler ağırlığının da arttığını rapor etmişlerdir.

Tirişoğlu ve Fırat [97], yaptıkları çalışmada nişastanın etil akrilatla graft kopolimerizasyonu, seryum (IV) amonyum nitrat (CAN) başlatıcı sistemi kullanılarak geniş monomer konsantrasyonu aralığında gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonlarda çapraz bağlayıcı olarak N,N' -Metilen bis akrilamid (MBA) kullanılmış ve elde edilen kopolimerler saflaştırılarak graflanma parametrelerini hesaplayıp, FTIR ile karakterize etmişlerdir. Kopolimerler termal olarak da incelenmiş ve CAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerlerde monomer konsantrasyonunun artması ile termal kararlılığın arttığını gözlemlemişlerdir. Kopolimerizasyona başlatıcı sisteminin etkisini incelemek için eşit etil akrilat konsantrasyonunda CAN ve $4,4'$ - Azobis(4-siyanovalerik asit)

(ACVA) başlatıcı sistemleri kullanılarak elde edilen kopolimerler karşılaştırıldığında CAN'ın kullanıldığı deneylerde daha yüksek graflanma verimi elde edildiği ve bu kopolimerin termal olarak daha az kararlı olduğu gözlemlenmiştir.

Meng Y ve arkadaşları [98], bütül metakrilat ile graflanmış yünün kimyasal ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Graflama reaksiyonunda başlatıcı olarak $K_2S_2O_8 - NaHSO_3$ kullanmıştır ve farklı graflanma yüzdesine (% 5.2 – 25.86) sahip yün örnekleri elde etmiştir. Yünün bütül metakrilat ile graftlandığını taramalı elektron mikroskopu ve infrared spektrumu ile kanıtlamıştır. Graflanma sonrasında yünün nem tutma özelliğinin açıkça azaldığını ve graflanma yüzdesi azaldıkça, çekme gücünün arttığını gözlemiştir. %18-25'lik bir graflanma yüzdesinin aşıldığında, uzama direncinin azaldığını gözlemiştir ve bunun elastik deformasyonun azalmasına işaret ettiğini vurgulamıştır.

Fernandez ve arkadaşları [99], vinil asetat-metilakrilat karışımının pamuk üzerine graft kopolimerizasyonunu başlatıcı olarak seryum (IV) amonyum nitrat kullanarak yapmışlardır. Bu çalışmalarında; pamuk, seryumla okside olmuş pamuk ve graflanmış ürünle termogravimetrik analiz yapmışlardır ve herbirinin termal davranışlarını karşılaştırma yapmışlardır.

Özpinar ve Fırat [100], yaptıkları çalışmada akrilik asit, etil akrilat, 2-etilhekzil metakrilat ile farklı başlatıcılar kullanarak koyun yünü, tiftik keçisi ve kıl keçisi liflerinin graft kopolimerizasyonu, geniş monomer konsantrasyonu aralığında gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonlarda çapraz bağlayıcı olarak N,N' - Metilen bis akrilamid (MBA) kullanılmış ve elde edilen kopolimerler saflaştırılarak graflanma parametrelerini hesaplayıp, FTIR ile karakterize etmişlerdir. Kopolimerler termal olarak da incelenmiş ve CAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen kopolimerlerde monomer konsantrasyonunun artması ile termal kararlılığın arttığını gözlemiştir.

II.4.2. Graft Kopolimerlerin Su Tutma Özellikleri

Su adsorban polimerler ya da hidrojel (literatürde süper adsorban olarak da tanımlanırlar), kendi ağırlıklarının 10-1000 katı kadar çok miktarda su, tuz çözeltisi ya da fizyolojik sıvıları adsorblayabilen, suda çözünmeyen hidrofilik polimerlerdir. Bunlar, genellikle çözünmeyi önlemek için makromoleküler zincirler boyunca çapraz bağlı yerler taşıyan, yapılardan ibaret polielektrolitler ya da yüksek hidrofilik polimerik matrikslerden oluşmuşlardır[101].

Bitkisel ve hayvansal orijinli birçok doğal materyalin yapısının modifiye edilmesi ile ve sentetik polimerik materyallerle çapraz bağlanması ile hidrojel oluşmaktadır [102-103].

Jeller, elastik, çapraz bağlı yapı içindeki boşlukları sıvı ile dolu olan polimerik ağ yapısından meydana gelirler. Jeller, ıslak, yumuşak aynı zamanda görünüş olarak katıya benzer özellikte olup geniş deformasyon özelliğine sahip materyallerdir. Endüstride kullanılan metal, seramik ve plastik gibi birçok kuru ve sert özellikteki maddenin aksine jeller ıslak ve yumuşak özellik göstermektedirler. Yaşayan organizmaların yapısında da jeller geniş ölçüde bulunmaktadır. Kemik, diş, tırnak bir yana derinin dış katmanları, memelilerin dokuları %90 oranında su içeren ve büyük ölçüde protein ve polisakkarit ağlarından oluşan sulu jel materyallerdir. Bu özellikler, organizmalardaki iyon alış-verişini kolaylaştırdığı gibi molekülün katılığının devamını da sağlamaktadır [104].

Jellerin çeşitli sınıflandırılma şekilleri vardır; bunlar doğal ve sentetik jeller kaynağına bağlı olarak sınıflandırma yapıldığında, kimyasal ya da fiziksel jel çapraz bağlanmalarına göre sınıflandırıldıklarında verilen isimlerdir.

Fiziksel jellerden farklı olarak kimyasal jellerde polimer zincirleri çapraz bağlarla birbirlerine bağlanır, ya da zincir oluşumu ve çapraz bağlanma aynı zamanda yapılır. Kimyasal jellerin sentezleri konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Jel sentezinde kullanılan monomer yapılarına bağlı olarak belirli çevresel uyarılara cevap verebilen akıllı jel sentezleri yapılmaktadır [105].

Patent literatüründe yer alan su adsorban polimerleri kimyasal yapılarına göre üç ana sınıfa ayırmak mümkündür [101]:

1. Çapraz bağlı poliakrilatlar ya da poliakrilamidler,
2. Selüloz ya da nişasta- akrilonitril graft kopolimerleri,
3. Çapraz bağlı maleik anhidrit kopolimerleri.

Bunların haricinde, polivinilalkol, polietilenoksit ve poli(N-vinilpirolidon) gibi hidrofilik polimerler de çözünmeyi önlemek için, çapraz bağlar oluşturduktan sonra su adsorban polimerler olarak kullanılırlar.

Hidrojelilerin veya su adsorban polimerlerin oldukça geniş kullanım alanları vardır. Özellikle ilaç ve tıp sanayinde kullanılan hidrojelilerde uyumluluk, suda ve fizyolojik sıvılarda çözünmeme ve toksik olmaması gibi özelliklerde aranmaktadır. Ayrıca çocuk bezi, havlu, pedlerin üretiminde de kullanılmaktadır[106]. Bu çeşitli

kullanım alanlarından dolayı hidrojellerin şişme özellikleri, suyun dışında çeşitli tuz çözeltileri, üre çözeltileri ve hatta sentetik kan içinde incelenmektedir.

Sentetik ve biyolojik polimerlerin ilaç endüstrisinde uygulama alanları bulunmaktadır. Hidrojellerin biyomedikal alanında da geniş bir uygulama alanı vardır. Bunların arasında yumuşak kontakt lens, yapay deri, ve ilaç salınım sistemlerini sıralayabiliriz [107,108,109].

Yumuşak kontakt lensler sentetik polimer jellerin en çok kullanıldığı bir alandır. Yumuşak kontakt bir lens göze oksijen geçişine izin vermelidir. Bu oksijen geçişinde su molekülleri ile sağlandığından lensin kalınlığı ve su içeriği de yapımında kullanılan materyal kadar önem teşkil etmektedir. Su molekülleri kontakt lenslerdeki polar gruplara bağlandığında ki buna bağlı su denilmektedir, oksijenin ve iyonların geçişine yardımcı olmamaktadır. Bu nedenle bir yandan lensin mekanik özelliklerini korurken diğer yandan da oksijen geçişini sağlayabilmek için serbest su miktarını arttırmak gerekmektedir[110-111].

Bizim yaptığımız polimerlerin de su tutma özellikleri olabileceği düşünülerek, su tutma deneyleri yapılmıştır.

Bashar ve arkadaşları [82], pamuk, suni ipek ve ipek iplikleri, farklı MMA monomer içeriklerinde şişme çözücüsü olarak kullanılan metanolün varlığında ⁶⁰Co gama kaynağı ile ışınlanma yoluyla graftlamışlardır. En yüksek graftlama ipek ile (%35) meydana gelmiş, suni ipek (%22 ile) takip etmiş ve en az graftlama pamuk ipliği (%17) olmuştur. MMA + MeOH sisteminin çok az miktarda bir katkı içermesi graftlanmış ipliğin graftlama ve germe dayanımının her ikisini de arttığı gözlemlenmiştir. Gerilme dayanımının artması için graftlama işleminde yardımcı katkılar çok iyi bir rol oynadığını bildirmişlerdir. Graftlanmış ipliğin su çekme ve denge nem içeriği belirlenmiştir.

R. Ojah ve arkadaşları [46], su çekme kabiliyeti ölçümleri aşağıda verilen literatürdeki metodla incelemişlerdir. Graftlanmış ve graftlanmamış ipeği 2 saat için distile suda bekletmişler. Sonra lifleri suyun dışına almışlar ve fazla suyu da poröz filtre kağıdı kullanarak uzaklaştırmışlardır. Daha sonra da, Liflerin ağırlığı kaydedilmiş (nemli ağırlık) ve sonra 10 saat 40 °C’ deki vakum etüvünde kurutulmuştur. Su çekme kabiliyeti ölçümü (WRV) su alıkoyma değeri terimiyle verilmiş ve aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$WRV (g / g) = \frac{\text{İpek Lifinin Ağırlığı (Islak)} - \text{İpek Lifinin Ağırlığı (Kuru)}}{\text{İpek Lifinin Ağırlığı (Kuru)}}$$

Burada WRV; 1 gram kuru örnek başına suyun gramı olarak su alıkoyma değerini gösterir.

Ratner ve arkadaşları [112], 2-hidroksietil metakrilat, hidroksi propilmetakrilat, N- vinil- 2- piroolidon, hidroksietil akrilat ve metakrilik asit monomerlerinin, etilen glikol gibi çapraz bağlayıcılar varlığında, serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile elde edilen hidrojelleri incelemişlerdir. Elde edilen polimerler ile seyreltik üre çözeltisi içinde şişme deneyleri yapılmışlardır.

Ranby ve arkadaşları [113], ağartılmış selüloz üzerine akrilonitrili Mn(III) başlatıcısı kullanarak graflamışlar, elde ettikleri graflanmış ürünlerin su tutma özelliklerini incelemişlerdir. Graflanmış ürünü önce seyreltik NaOH çözeltisinde bir süre bekletmişlerdir. Örnekler üzerinde alkali hidrolizinden önce ve sonra su tutma deneylerini gerçekleştirmişlerdir. İçinde 10 mL su bulunan santrifüj tüpüne konulan örnekleri 20 dk santrifüjde (2500 devir/dakika) şişmeye bırakmışlardır. Deney sonuçlarından alkali hidrolizinin su tutma miktarını arttırdığını gözlemişlerdir.

Gatenholm ve arkadaşlarının [114-115], ozonize edilmiş selüloz lifleri ile graft kopolimerizasyon tekniğini kullanarak çeşitli akrilik monomerlerle (akrilik asit, 2-hidroksietil metakrilat) hazırladıkları hidrojeller üzerinde çalışmalarını da vardır. SEM (scanning electron microscopy) gibi teknikler kullanarak hazırladıkları hidrojelleri karakterize etmişlerdir.

Athawale ve Rathi [116], metakrilik asidin nişasta üzerine graft kopolimerizasyonunu, başlatıcı olarak seryum (IV) amonyum nitrat kullanarak sulu ortamda incelemişlerdir. Farklı monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarında, farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve zamanlarında çalışmışlardır. Elde edilen graft kopolimerleri x-ışını dağılımı, TGA ve DSC kullanarak karakterize edilmiştir. Ayrıca bu polimerlerin su tutma kapasitelerini incelemişlerdir.

Leeder ve arkadaşları [117], akrilamit, akrilik asit ve akrilonitrilin yün fiberleri içine polimerizasyonunu gerçekleştirerek, oluşan yün-polimer sisteminin su absorblama özelliğini ayrı ayrı yünün ve polimerin su tutma özelliğiyle karşılaştırmışlardır. Yüksek nemlilikte, poliakrilamit ve daha az bir dereceye kadar poli akrilik asit suyun absorblanmasında artışa neden olduğunu söylemişlerdir ve bunu yünün orijinal ağırlığının bir fonksiyonu olarak açıklamışlardır. Bu artışın, ayrı ayrı yün ve polimerlerin su içeriklerinden beklenen artıştan daha az olduğunu gözlemlemişlerdir.

Karlsson ve arkadaşları [118], ozonla muamele edilmiş selüloz (lifler üzerinde hidroperoksitler oluşturmak için) üzerine akrilik asidi, çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat, başlatıcı olarak da Fe(II) amonyum sülfat hekza hidrat kullanarak N₂ atmosferinde graflamışlardır. Graflanmış ürünleri IR spektroskopisi, elektron mikroskopisi ve AFM (atomik kuvvet mikroskobu) ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen ürünlerin şişme davranışlarını DCA (dinamik temas açısı) analizi ile incelemişlerdir.

Vázquez T ve arkadaşları [119], jelatinize edilmiş nişasta üzerine akrilonitrilin graft kopolimerizasyonunu, başlatıcı olarak seryum (IV) amonyum nitrat kullanarak incelemişlerdir. Graflanma reaksiyonu N₂ atmosferinde, asitli (HNO₃) ortamda değişik reaksiyon sıcaklıklarında ve zamanlarında yapılmıştır. Graflanan örnekler önce sulu KOH çözeltisi ile hidroliz edilmiş ve adsorblanma deneyleri su içinde yapılmıştır. Su tutma (water retention) değeri, kuru örneğin gramı başına tutulan su olarak hesaplanmıştır.

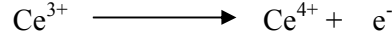
Castellano ve arkadaşları [120], amilopektin üzerine, metil akrilat, etil akrilat, bütül akrilat, hidroksipropil akrilat ve bu monomerlerin değişik kompozisyonlardaki karışımlarının graft kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişler ve çapraz bağlayıcı olarak değişik miktarlarda etilen glikol dimetakrilat kullanmışlardır. Elde edilen graflanmış ürünlerin graflanma parametrelerinin yanısıra su içinde şişme özelliklerini de incelemişlerdir. Ayrıca pH' ın şişme davranışı üzerine etkisini araştırmak için çeşitli pH değerlerinde şişme deneyleri yapmışlardır. Su tutma bu çalışmada % EWC (Equilibrium Water Content) olarak ifade edilmiştir ve şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\%EWC = (W_{\text{ıslak}} - W_{\text{kuru}}) / W_{\text{ıslak}}$$

Kabra ve arkadaşları [121], 2- hidroksietil metakrilat hidrojelinin su içindeki kinetiğini incelemişlerdir. Hidrojel, 2- hidroksietil metakrilatın, potasyum 3-sulfopropil metakrilat ile 23 °C' de gerçekleştirilen kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Şişme ölçümleri gravimetrik olarak yapılmıştır. Polimer örneği de iyonize su içinde 23°C' de bekletilmiş, sonra yüzeydeki su filtre kağıdı ile alınmış ve örnekler tartılmıştır. Örnek tekrar suya atılarak, işlem örnek sabit ağırlığa ulaşınca kadar devam etmiştir.

II.5. REAKSİYONLARDA KULLANILAN BAŞLATICI SİSTEMLERİ

- i. Seryum, periyodik tabloda III A grubu elementlerinden olup nadir toprak metalidir. Ce(III) ve Ce(IV) olmak üzere iki adet oksidasyon basamağına sahiptir. Oksidasyon reaksiyonunda aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:

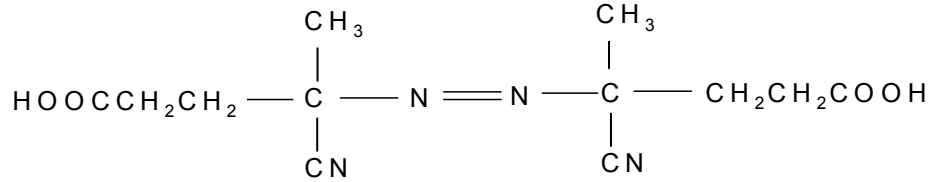


Ce^{4+} nın oksidasyon ajanı olarak kullanılmasının bazı avantajları vardır, Ce(IV) ün sadece bir indirgenme basamağı vardır bu da Ce(III)tür, güçlü bir oksidasyon ajanıdır ve asit çözeltilerinde oldukça kararlı bir hal gösterir [122].

Reddy, Muthulakshmi, Evangelin, Rajendran [123], yaptıkları bir çalışmada nitrik asitli ortamda seryum (IV) amonyum nitratı redoks başlatıcı sistemi olarak kullanarak etil akrilatın graft kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir

Literatürde Ce (IV) iyonunun başlatıcı olarak kullanıldığı birçok çalışma vardır [124, 125, 126]. Bu tez çalışmasında da Ce (IV) amonyum nitrat graft kopolimerizasyon deneylerinde başlatıcı olarak kullanılmıştır.

- ii. Reaksiyonlarda kullanılan bir diğer başlatıcı sistemide bir azo başlatıcı olan 4,4' - Azobis(4-siyanovalerik asit)tir. Termal bir başlatıcı olup suda çözünebilir.



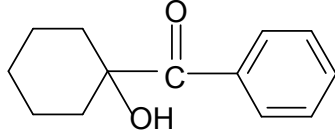
Şekil II. 5. ACVA nın Yapısı

ACVA nın başlatıcı olarak kullanıldığı reaksiyonların çalışma sıcaklıkları genelde 60 – 85°C aralığında değişmektedir.

Tripp, Svec ve Frechet[127], polietilen makroporöz poli(klorometilstiren-kodivinilbenzen) disklerini graft kopolimerizasyon ile hazırlamışlardır. Polimerizasyon için 4,4' - Azobis(4-siyanovalerik asit)'i serbest radikal azo başlatıcısı olarak kullanmışlardır.

Poröz hidrojeller başlıklı ve Domschke ve Francis[128] tarafında yapılmış olan bir patent çalışmasında da polimerizasyon reaksiyonu için termal başlatıcı olarak uygun olan başlatıcılar arasında yine 4,4' – Azobis(4-siyanovalerik asit) gösterilmiştir.

iii. Reaksiyonlarda kullanılan bir diğer başlatıcı sistemide bir radikalik fotobaşlatıcı olan, Irgacure 184 (1-Hidroksi sikloheksil fenil keton) tür



Şekil II. 6. Irgacure 184 ün Yapısı

Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. Molekül ağırlığı:204 g/mol. Erime noktası: 45–49 °C [129].

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III. 1. ARAŞTIRMA ARAÇLARI

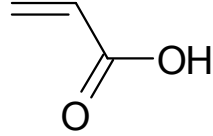
III.1.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYlerde kullanılan elyaflar Türkiye'nin ipek üretiminde önde gelen merkezlerinden birisi olan Bursa ilinden getirilen ipek elyaflardır.

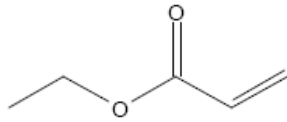
- DeneYlerde kullanılan monomerler:

Akrilik Asit (Fluka), Etil Akrlat (Fluka), 2-etilhekzil metakrilat (Fluka) ve Metakrilik Asit (Fluka), olup kimyasal formülleri ve moleköl ağırlıkları aşağıdaki gibidir.

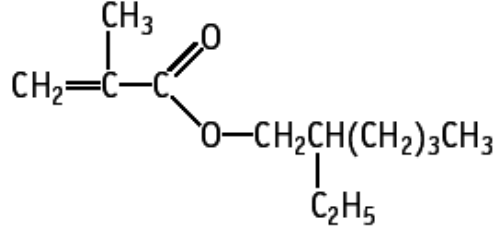
Akrilikasit (AA): (M.A.:72.06) Merck'ten sağlandı.



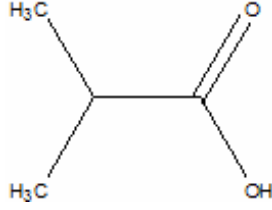
Etil Akrlat (EA): (M.A.:100.12) Fluka'dan sağlandı %5'lik NaOH ve destile su ile yıkanarak inhibitörü uzaklaştırıldı ve CaCl₂ ile kurutuldu.



2-Etilhekzil Metakrilat (EHMA): (M.A.:198.34) Fluka'dan sağlandı %5'lik NaOH ve destile su ile yıkanarak inhibitörü uzaklaştırıldı ve CaCl₂ ile kurutuldu.



Metakrilik Asit-(MeA): (M.A.:86.09) Fluka'dan sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı. E.N:16 KN:163



▪ Çapraz bağlayıcılar :

N,N'- Metilen bis akrilamid: Fluka'dan sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

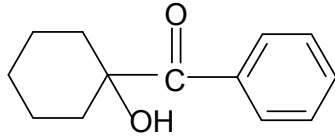
EtilenGlikol Dimetakrilat: Fluka'dan sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

▪ Başlatıcı sistemleri :

Seryum(IV)amonyum nitrat (SAN) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

4,4' - Azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) $[\text{=NC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]_2$: Fluka'dan sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı..

Radikalik fotobaşlatıcı: Irgacure 184 (1-Hidroksi sikloheksil fenil keton):



Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi. Bir işlem yapılmadan kullanıldı.

▪ Diğer kimyasal maddeler:

Aseton: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Benzen: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Dimetil Sulfoksit: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Etil Alkol: Tekel'den sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Metil Etil Keton: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Nitrik Asit: (% 65'lik): Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Sodyum Hidroksit: Merck'ten sağlandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

III.1.2. Analiz için Kullanılan Cihazlar

Termal Analizler, PERKİN ELMER Pyriss TGA-6 ve bölümümüzdeki Pyriss Diamond DSC-6 cihazları kullanılarak, N₂ atmosferinde, gerçekleştirildi.

SEM analizleri, JEOL JSM-5910LV model cihaz ile yapıldı. Örnekler önce karbon bant üzerine yapıştırıldı. Daha sonra üzerleri altın buharı ile kaplanarak analiz edildi.

X-ışını analizleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Teknolojileri Uygulama Merkezinde, PAN alytical PW 3040/60 X'Pert PRO Marka X-ışını Analiz Cihazı ile gerçekleştirildi.

FTIR spektrumları, SHİMADZU-8300 model ve Perkin Elmer Spectrum 100 model Fourier Transform Infra-Red Spektrofotometresinde alındı.

Örneklerin tümü katı halde KBr ile tablet hazırlanarak alınmıştır. Pik yüksekliklerini karşılaştırabilmek için katı maddelerin miktarı eşit alınarak, belli miktarda KBr ilave edilerek hazırlanmıştır.

Temas açısı testi, asılı damla analiz yöntemine dayanan bölümümüzdeki DSA 10 KRUSS ile gerçekleştirilmiştir.

Kurutma işlemleri bölümümüzde bulunan ECOCELL 55 DS-30 Marka Vakum Etüvünde gerçekleştirildi.

Deneyler GFL 1083 marka su banyosu cihazıda gerçekleştirilmiştir.

III.2. ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

Bu tez çalışmasında ipeğin çeşitli monomerlerle graft kopolimerizasyon deneyleri yapılmıştır.

Graft kopolimerizasyon deneyleri, seryum (IV) amonyum nitrat (SAN), 4,4'-Azobis (4-siyanovalerikasit) (ACVA) ve Irgacure 184 (1-Hidroksi sikloheksil fenil keton) olmak üzere üç farklı başlatıcı; 2-etil hekzil metakrilat, akrilik asit, etil akrilat ve metakrilik asit olmak üzere dört farklı monomer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler azot atmosferinde yapılmıştır.

Reaksiyonlarda, monomer konsantrasyonu ve reaktiflerin eklenme sırası gibi parametreler değiştirilerek (yaklaşık 50 adet ön denemelerle) bunların graflanma parametrelerine olan etkileri incelendi ve en uygun sıralama belirlendi.

2-Etil hekzil metakrilatla yapılan deneylerde ise başlatıcı sistemi olarak SAN kullanılmıştır. Bu deneylerde çözücü çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen kopolimerler saflaştırmak amacıyla ekstrakte edildi.

Akrilik asitle yapılan deneylerde ise başlatıcı olarak SAN ve ACVA kullanılmıştır. MBA ile çapraz bağlanma yapılmıştır. Akrilik asitle yapılan deneylerde bir de başlatıcı olarak IRG-184 kullanılarak UV ile kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen kopolimerler saflaştırmak amacıyla ekstrakte edildi. Kopolimerler FTIR, TGA, DSC, SEM, X-ray cihazları kullanılarak karakterize edildi.

Etil akrilat ile yapılan deneylerde iki başlatıcı sistemi de (SAN ve ACVA) kullanıldı. Ayrıca çapraz bağlayıcı olarak da MBA ilave edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen kopolimer, safsızlık ve homopolimerleri uzaklaştırmak amacıyla ekstrakte edildi. Kopolimerler, FTIR, TGA, DSC, SEM ve X-ray cihazları kullanılarak karakterize edildi.

Metakrilik asit ile yapılan deneylerde ise başlatıcı olarak sadece SAN kullanılmıştır. Ayrıca çapraz bağlayıcı olarak MBA ilave edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen kopolimerler saflaştırmak amacıyla ekstrakte edildi. Kopolimerler FTIR, TGA, DSC, SEM cihazları kullanılarak karakterize edildi.

III.3. ÇALIŞMA PLANI

III.3.1. Graft Kopolimerizasyon Çalışmaları

III.3.2. Yapılan Ön Denemeler

İpeğin graft kopolimerizasyonu için reaksiyon şartları, ön denemeler yapılarak belirlendi.

Bu ön denemeler farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı başlatıcı sistemleri seryum amonyum nitrat (SAN) ve 4,4'-Azobis(4-siyanovalerikasit) (ACVA), reaktiflerin eklenme sıraları ve zamanları değiştirilerek N₂ atmosferinde gerçekleştirildi.

Ön deneme sonuçlarına göre reaksiyonlar yapıldı.

Bu çalışmalardan bazıları Tablo III.1. de verilmiştir.

Tablo III.1. Graft kopolimerizasyon ön denemeleri

Deney No	Monomer	Monomer konsant. [mol/L]	Başlatıcı	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (saat)
N-1	EHMA	0.5	ACVA	45	4
N-2	EHMA	1	SAN	45	4
N-3	EHMA	1	SAN	60	6
N-4	EHMA	1.5	SAN	60	6
N-5	AA	0.5	ACVA	30	4
N-16	AA	1	ACVA	60	4
N-17	AA	1.5	ACVA	60	4
N-22	EA	1	SAN	45	4
N-23*	EA	1	SAN	45	4
N-25	AA	1	SAN	60	4
N-47	AA	1.5	SAN	60	4
N-48	MeA	1	SAN	45	4

* Reaktiflerin eklenme sırası değişti.

III.3.1.2. İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu

Yapılan ön denemeler sonucunda deneylerin yapılış sırası belli olunca akrilik asitle ipeğin graft kopolimerizasyonu deneyleri, 45 °C ve 60 °C 'de, N₂ atmosferinde üç boyunlu reaksiyon balonunda ve deney tüpünde gerçekleştirildi. Belirli miktardaki ipek tartılarak üç boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. Ortamdan belirli bir süre ile N₂ gazı geçirildi. Başlatıcı SAN'ın sulu çözeltisi ilave edildi. 15 dakika sonra akrilik asit ilave edildi. Bazı reaksiyonlarda reaksiyon başladıktan 1 saat sonra çapraz bağlayıcı [MBA] ilave edildi. 4 saat sonunda reaksiyon karışımı süzüldü. Ortamdan homopolimerin uzaklaştırmak için her seferinde 200 mL su ile 3-4 kez yıkanarak homopolimerler ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda elde edilen kopolimer vakum etüvünde 40°C sıcaklıkta kurutuldu ve tartıldı. Elde edilen kopolimerlerin graftlanma yüzdeleri hesaplandı.

İpek akrilik asit kopolimerlerinin karakterizasyonları FTIR, TGA, DSC, X-ışını, SEM ve temas açısı testi kullanılarak gerçekleştirildi.

FTIR analizleri spektrumlar arasında daha iyi bir karşılaştırma yapabilmek için her numune için aynı oranda madde miktarı ve KBr ile tablet hazırlanarak yapıldı.

TG analizleri 20°C/dakika ısıtma hızı ile 30-800°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) gerçekleştirildi.

DSC analizleri ise 10°C /dakika ısıtma hızı ile 30-400°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) yapıldı.

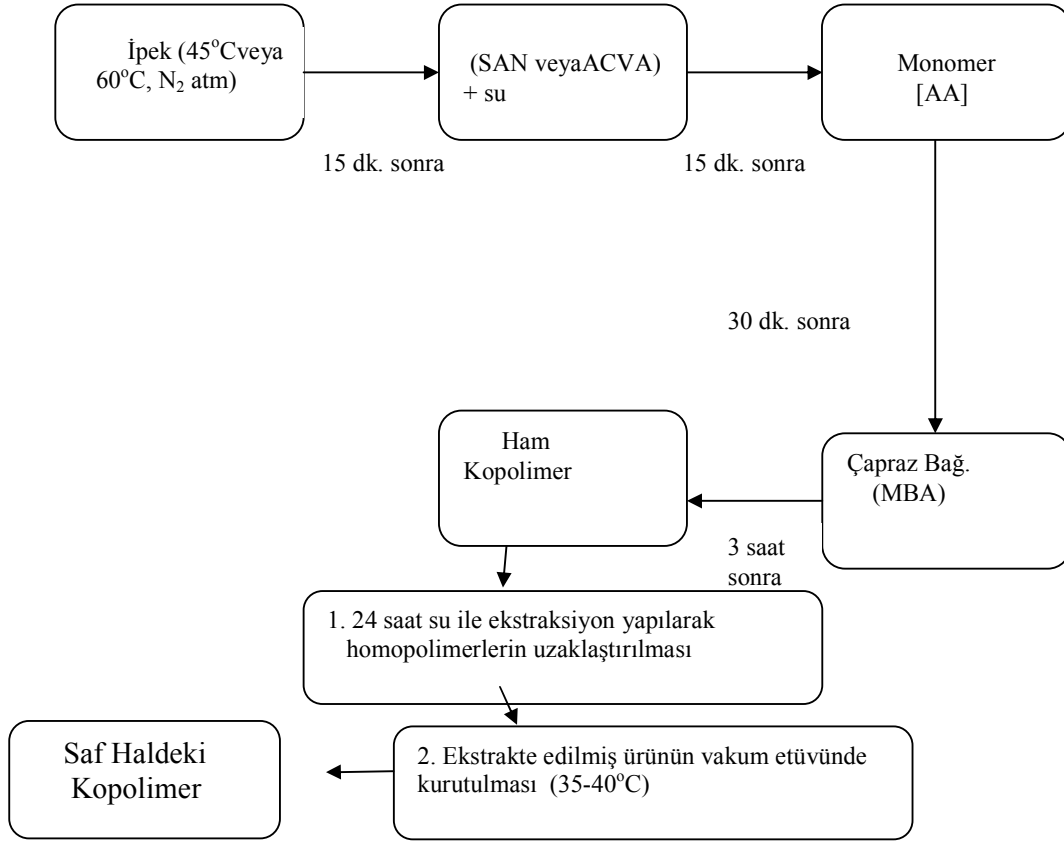
SEM analizleri ise, örnekler önce karbon bant ile disk üzerine yapıştırılarak daha sonra altın ile kaplanarak yapıldı.

X- ışını analizinde, tarama hızı 0,37 derece/dakika olarak çekildi.

Reaksiyonlarda 0.25 – 2.5 M [AA] monomer konsantrasyonu aralığında çalışıldı.

Başlatıcı olarak ACVA'nın kullanıldığı deneylerde aynı yöntemle yapıldı. Deneyler 60°C reaksiyon sıcaklığında ve N₂ atmosferinde gerçekleştirildi. 0.5 – 1.5 M monomer [AA] konsantrasyonu aralığında çalışılmıştır.

UV cihazında ipeğin graft kopolimerizasyonu deneyleri, oda sıcaklığında saat camı üzerinde gerçekleştirildi. Belirli miktardaki ipek tartılarak saat camına konuldu. Başlatıcı IRG-184'ün sulu çözeltisi ilave edildi. Daha sonra akrilik asit ilave edildi. UV cihazında 10 dk işlem yapıldı. Ortamdan homopolimerin uzaklaştırmak için her seferinde 200 mL su ile 3-4 kez yıkanarak homopolimerler ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda elde edilen kopolimer vakum etüvünde 40°C sıcaklıkta kurutuldu ve tartıldı. Elde edilen kopolimerlerin graftlanma yüzdeleri hesaplandı. Elde edilen kopolimerlerinin karakterizasyonları FTIR, TGA, DSC, X-ışını, SEM ve temas açısı testi kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil III.1. İki Farklı Başlatıcı (SAN veya ACVA) Sistemi Kullanılarak İpeğin Akrilik Asitle Kopolimerizasyonu Deneyinin Akış Şeması

III.3.1.3. İpeğin Etil Akrilat İle Graft Kopolimerizasyonu

İpeğin etil akrilatla graft kopolimerizasyon deneyleri başlatıcı olarak SAN kullanıldığında 60°C reaksiyon sıcaklığında ve N₂ atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar deney tüpünde sürekli karıştırma yapılarak 4 saat süre ile gerçekleştirildi. Belirli miktarda ipek tartılıp deney tüpüne konuldu ve belirli bir süre N₂ gazı geçirildikten sonra monomer [EA] ilave edildi. 15 dk sonra başlatıcı seryum (IV) amonyum nitrat suda çözülerek ortama eklendi. Çapraz bağlama yapılan reaksiyonlarda reaksiyonun başlamasından üç saat sonra da çapraz bağlayıcı [MBA] ilave edildi. 4 saat sonunda reaksiyon karışımı süzüldü, elde edilen ham kopolimer vakum etüvünde 40°C de kurutuldu. Ham kopolimerler safsızlık ve homopolimeri uzaklaştırmak amacıyla etil alkol:benzen karışımı (hacimce, 1:1) ile 48 saat ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda elde edilen kopolimer vakum etüvünde 40°C de kurutuldu ve tartıldı. Graftlanma parametreleri hesaplandı. Kopolimerlerin

karakterizasyonu FTIR, TGA, DSC, SEM, X ışını ve temas açısı testi kullanılarak gerçekleştirildi.

FTIR analizleri spektrumlar arasında daha iyi bir karşılaştırma yapabilmek için her numune için aynı oranda madde miktarı ile tablet hazırlanarak yapıldı.

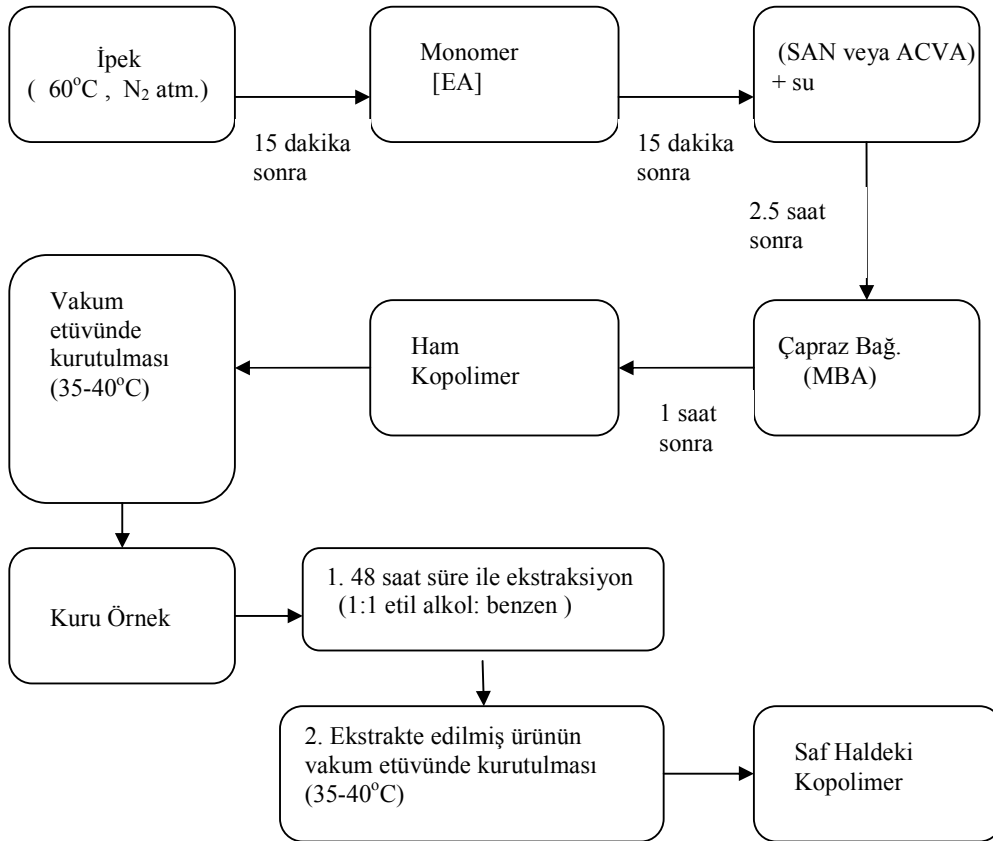
TG analizleri 20°C/dakika ısıtma hızı ile 30-800°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) yapıldı.

SEM analizleri ise, örnekler önce karbon bant ile disk üzerine yapıştırılarak daha sonra altın ile kaplanarak yapıldı.

X- ışını analizinde, tarama hızı 0,37 derece/dakika olarak çekildi.

Reaksiyonlarda 0.25 – 2 M monomer [EA] konsantrasyonu aralığında çalışıldı.

Başlatıcı olarak ACVA'nın kullanıldığı deneylerde aynı yöntemle yapıldı. Deneyler 60°C reaksiyon sıcaklığında ve N₂ atmosferinde gerçekleştirildi. 0.5-1.5 M monomer [EA] konsantrasyonu aralığında çalışılmıştır.



Şekil III.2. İki Farklı (SAN veya ACVA) Başlatıcı Sistemi Kullanılarak İpeğin Etil Akrilatla Kopolimerizasyonu Deneyinin Akış Şeması

III.3.1.4. İpeğin Metakrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu

Metakrilik asitle ipeğin graft kopolimerizasyonu deneyleri, 60 °C'de, N₂ atmosferinde üç boyunlu reaksiyon balonunda ve deney tüpünde gerçekleştirildi. Belirli miktardaki ipek tartılarak üç boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. Ortamdan belirli bir süre ile N₂ gazı geçirildi. Başlatıcı SAN'ın sulu çözeltisi ilave edildi. 15 dakika sonra metakrilik asit ilave edildi. Bazı reaksiyonlarda reaksiyon başladıktan 1 saat sonra çapraz bağlayıcı [MBA] ilave edildi. 4 saat sonunda reaksiyon karışımı süzüldü. Ortamdan homopolimerin uzaklaştırmak için her seferinde 200 mL su ile 3-4 kez yıkanarak homopolimerler ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda elde edilen kopolimer vakum etüvünde 40°C sıcaklıkta kurutuldu ve tartıldı. Elde edilen kopolimerlerin graflanma yüzdeleri hesaplandı. İpek-metakrilikasit kopolimerlerinin karakterizasyonları FTIR, TGA, DSC, X-ışını, SEM ve temas açısı testi kullanılarak gerçekleştirildi.

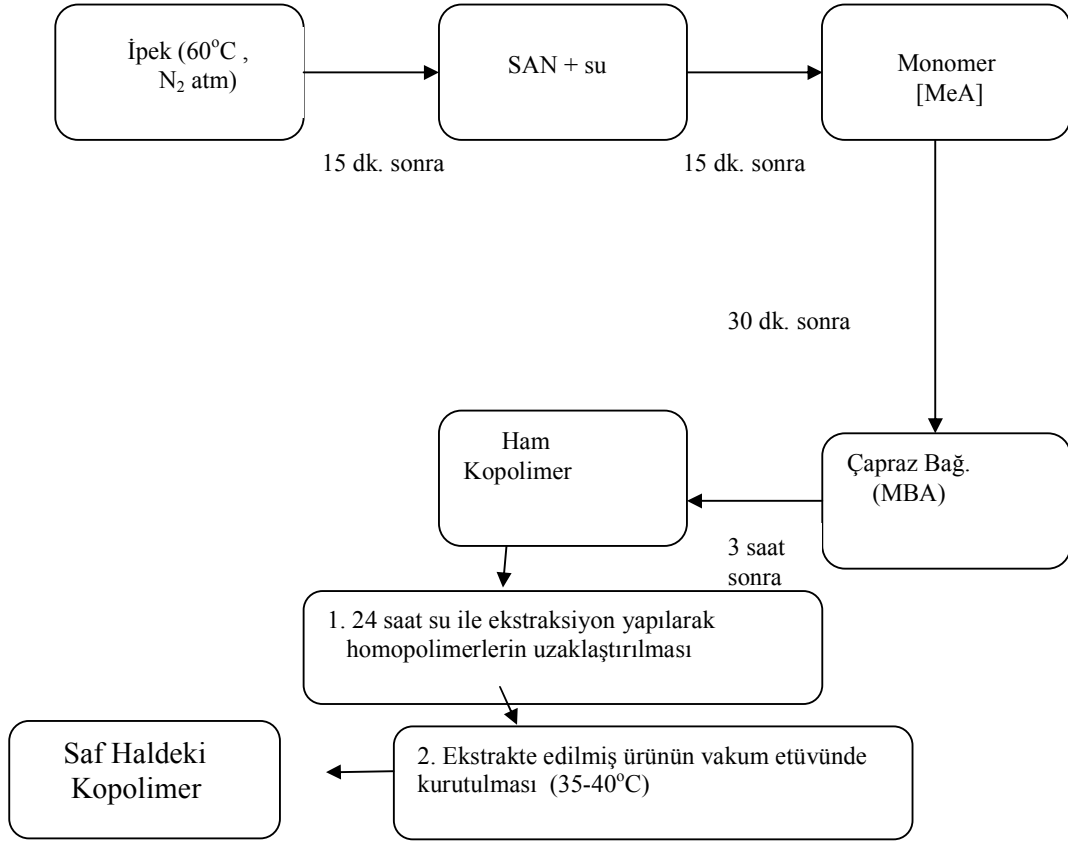
FTIR analizleri spektrumlar arasında daha iyi bir karşılaştırma yapabilmek için her numune için aynı oranda madde miktarı ve KBr ile tablet hazırlanarak yapıldı.

TG analizleri 20°C/dakika ısıtma hızı ile 30-800°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde (20cm³/dakika) gerçekleştirildi.

SEM analizleri ise, örnekler önce karbon bant ile disk üzerine yapıştırılarak daha sonra altın ile kaplanarak yapıldı.

X- ışını analizinde, tarama hızı 0,37 derece/dakika olarak çekildi.

Reaksiyonlarda 0.5 – 2.5 M [MeA] monomer konsantrasyonu aralığında çalışıldı.



Şekil III.3. İpeğin Metakrilik Asitle Kopolimerizasyonu Deneyinin Akış Şeması

III.3.1.5. Graftlanma Parametrelerinin hesaplanması

Bu çalışmada Saikia ve arkadaşlarının çalışmasındaki graftlanma parametrelerine ait formüller kullanıldı [130].

- A: Başlangıçtaki elyaf ağırlığı (g)
- B: Homopolimer ile birlikte olan elyaf ağırlığı (g)
- C: Ekstraksiyondan sonraki ağırlık (g)
- D: Monomer ağırlığı (g)

Graft verimi:

$$\%C_g = \frac{C - A}{D} \times 100$$

III.3.1.6. Graftlanan Örneklerde Su Tutma Kapasitesi Tayini Denevleri

Graftlanan örnekler üzerinde su tutma kapasitesi tayini denevleri, destile su kullanılarak yapıldı [54,58].

Graftlanan ipek, bir beher içine konularak tartıldı ve sonra üzerine destile su ilave edildi. Belirli zaman aralıklarında numune çıkarılarak süzöldü ve tartıldı. Bu işlemler daha fazla ağırlık artışının olmadığı zamana kadar tekrarlandı.

Denevlerin sonunda örneklerin su tutma kapasitesi aşağıdaki formöle göre hesaplandı [131].

A: Kuru örneğın ağırlığı (g)

B: Islak örneğın ağırlığı (g)

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{B-A}{A} \times 100$$

BÖLÜM IV

DENEYSEL SONUÇLAR

IV. 1. İPEĞİN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU DENEY SONUÇLARI

IV.1.1. İpeğin 2-Etilhekzil Metakrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deney Sonuçları

İpeğin 2-Etilhekzil Metakrilatla graft kopolimerizasyonu deneylerinde başlatıcı sistemi olarak SAN kullanıldı. 60°C 'de, azot atmosferinde, 4 saat süreyle gerçekleşen reaksiyonların sonucunda elde edilen kopolimerlerin graflanma parametreleri Bölüm III. de verilen formül kullanılarak hesaplandı. Tablo IV.1. de görüldüğü gibi düşük graflanma verimi gözlemlendi.

Tablo IV.1. İpeğin 2-Etilhekzil Metakrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graflanma Parametrelerinin 2-Etilhekzil Metakrilat Konsantrasyonu İle Değişimi

Deney No	Monomer Konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
D-1	0.5	3.13
D-2	1	2.60
D-3	1.5	2.42

IV.1.2. İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Sonuçları

İpeğin akrilik asitle graft kopolimerizasyonu deneylerinde başlatıcı sistemi olarak SAN ve ACVA kullanıldı. Reaksiyonların sonucunda elde edilen kopolimerlerin graflanma parametreleri Bölüm III. de verilen formül kullanılarak hesaplandı. Azot atmosferinde, sulu asitli ortamda, çeşitli monomer konsantrasyonlarında, değişik sıcaklıklarda çapraz bağlayıcı kullanılarak ve çapraz bağlayıcı kullanmadan deneyler yapıldı.

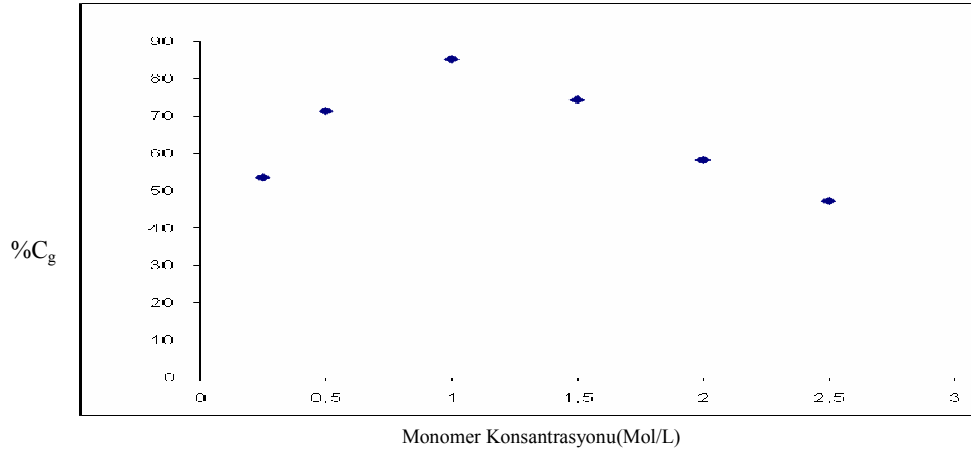
IV.1.2.1. Çapraz Bağlayıcı Kullanılmadan Yapılan Deney Sonuçları

45°C ve 60°C de sulu asitli ortamda yapılan deneylerin sonuçları Tablo IV.2, Tablo IV.3. , Tablo IV.4. ve Tablo IV.5. de görülmektedir.

Tablo IV.2. İpeğin SAN başlatıcı kullanılarak 60°C sıcaklıkta yapılan deneyler

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
A-84	0.25	53,51
A-85	0.5	71,24
A-23	1	85.07
A-24	1.5	74.30
A-86	2	58.32
A-26	2.5	47,22

C_g ye karşı akrilik asit konsantrasyonu grafiğe alındığı zaman Şekil IV.1. de görüldüğü gibi, C_g monomer konsantrasyonu arttıkça artmakta, 1 M. monomer konsantrasyonunda bir maksimumdan geçtikten sonra tekrar azalmaktadır.

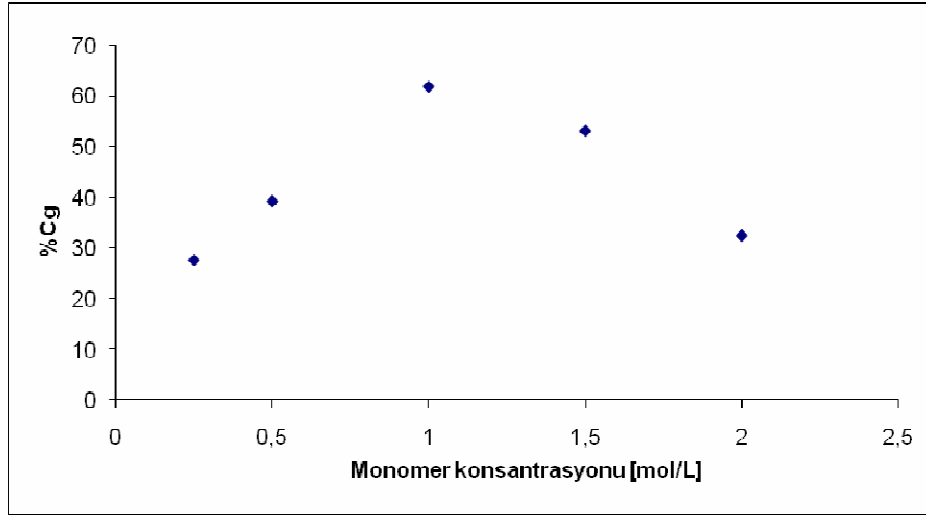


Şekil IV.1. İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN Başlatıcı Sisteminde) (60°C)

Tablo IV.3. İpeğin SAN başlatıcı kullanılarak 45°C sıcaklıkta yapılan deneyler

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
A-60	0.25	27.66
A-61	0.5	39.24
A-62	1	61.08
A-63	1.5	53.07
A-65	2	32.52

C_g ye karşı akrilik asit konsantrasyonu grafiğe alındığı zaman Şekil IV.2. de görüldüğü gibi, C_g monomer konsantrasyonu arttıkça artmakta, 1 M monomer konsantrasyonunda bir maksimumdan geçtikten sonra tekrar azalmaktadır.



Şekil IV.2. İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneplerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN Başlatıcı Sisteminde) (45 °C)

Tablo IV.4. İpeğin Akrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneplerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (ACVA Başlatıcı sisteminde) (60 °C)

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
A-40	0,5	7.02
A-41	1	4.44
A-42	2	4.09

Tablo IV.4 de başlatıcı olarak ACVA'nın kullanıldığı deneylere ait veriler görülmektedir. %C_g değerleri düşük olmakla beraber belli bir konsantrasyondan sonra (0.5 M), konsantrasyon artışı ile %C_g değerlerinin düştüğü görülmektedir.

Tablo IV.5. İpek elyafının Akrilik Asitle Sulu Asitli Ortamda Graft Kopolimerizasyonu Deneylelerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (ACVA Başlatıcı Sisteminde) (45 °C)

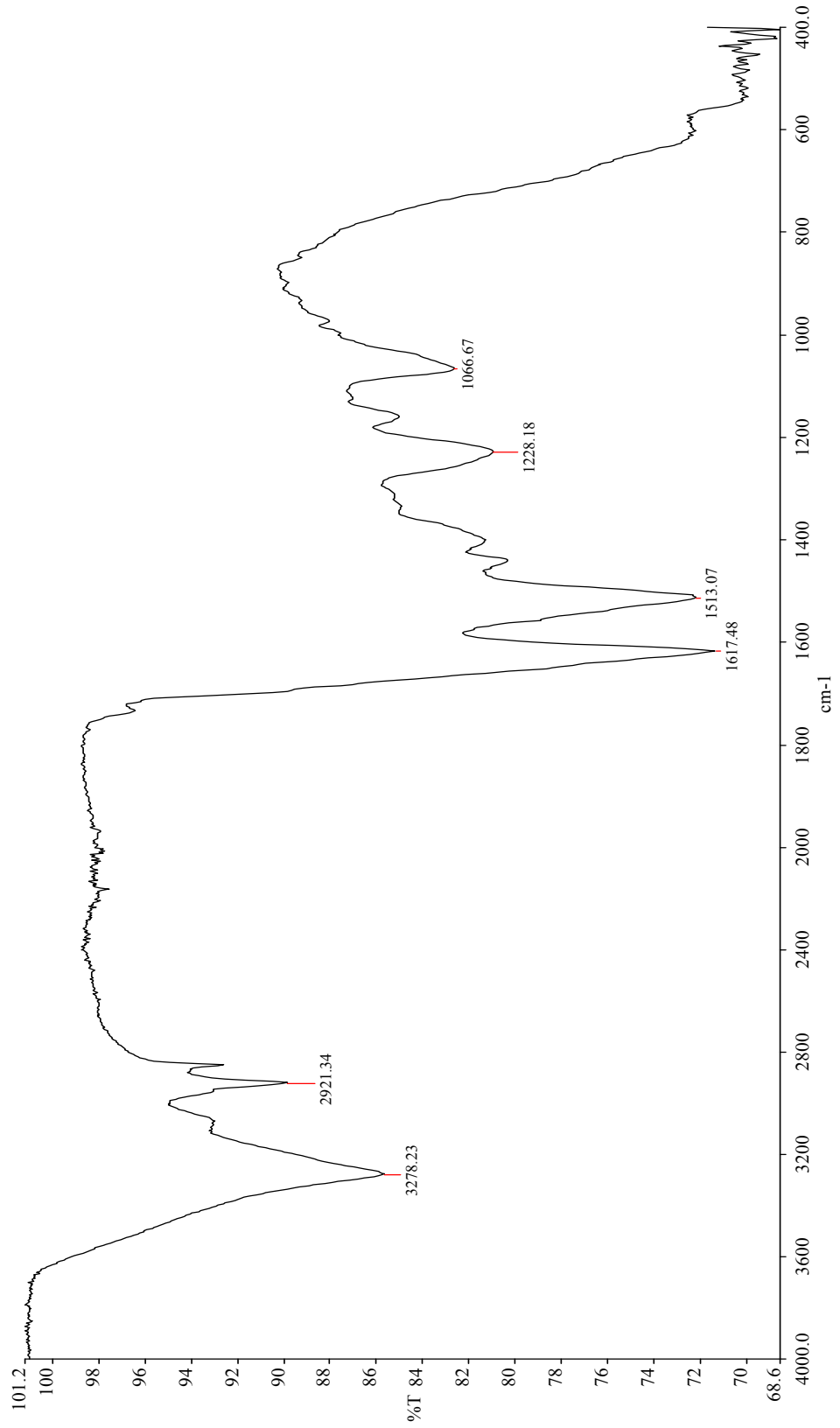
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
A-49	0.5	11.23
A-50	1	6.34
A-52	1.5	5.72
A-51	2	3.78

Tablo IV.5. de başlatıcı olarak ACVA'nın kullanıldığı deneylelere ait veriler görülmektedir. %C_g değerleri düşük olması dolayısıyla grafik çizimine gerek görülmemiştir. %C_g değerleri düşük olmakla beraber belli bir konsantrasyondan sonra (0.5 M), konsantrasyon artışı ile %C_g değerlerinin düştüğü Tablo IV.5. de görülmektedir.

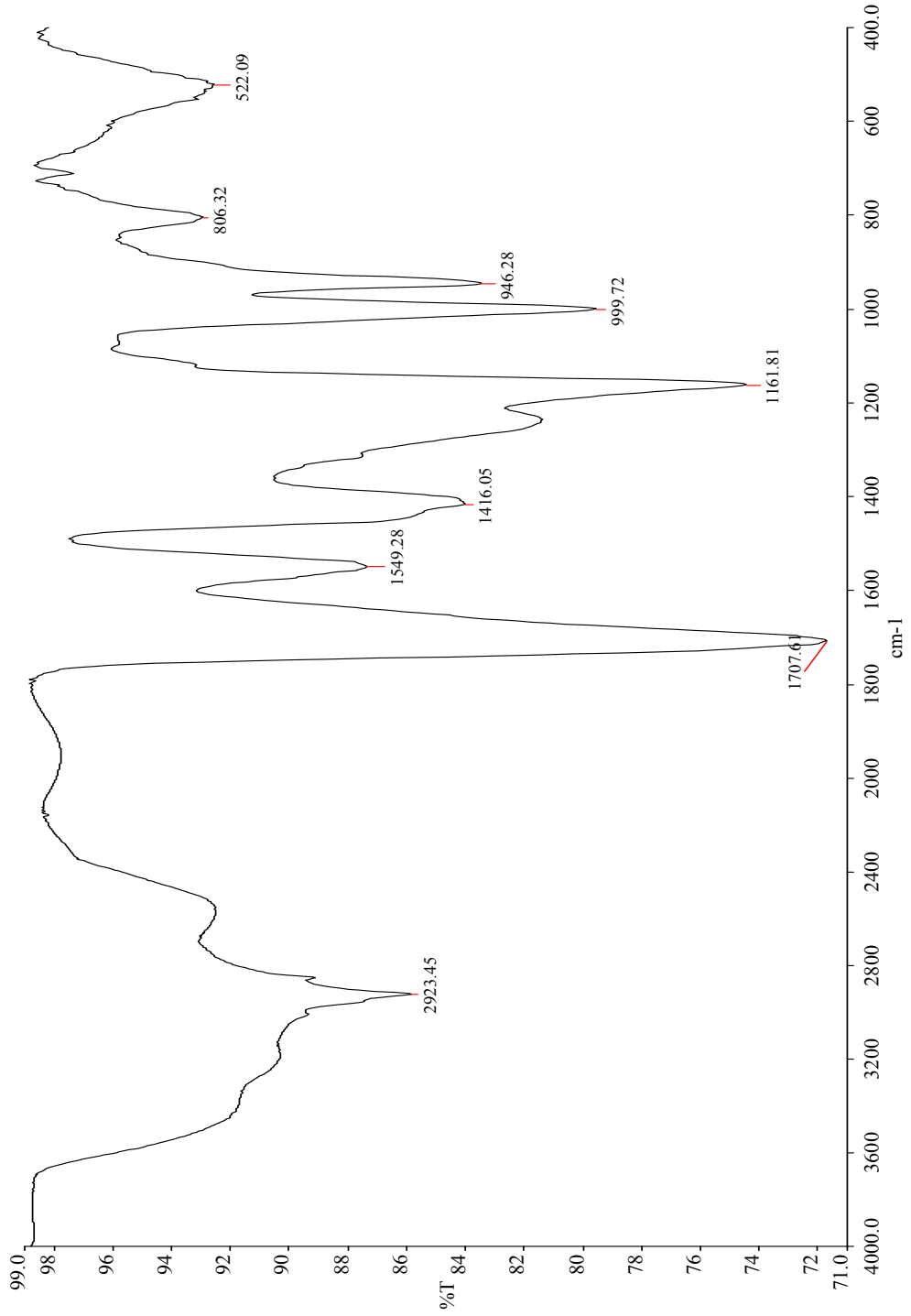
Yapılan deneylelerde elde edilen graftlanmış ürünlerin FTIR spektrumu alınmış (Şekil IV.4) ve graftlanmamış ipeğin spektrumu (Şekil IV.3) ile karşılaştırılmıştır.

Kopolimerin FTIR spektrumunda ipeğin FTIR spektrumunda bulunmayan ve graftlanmanın bir kanıtı olarak gösterilen 1707 cm⁻¹ 'de akrilik asitten gelen karbonil pikinin (-C=O) bulunduğu belirlendi.

Bu özellik graft kopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin ağırlık artışından başka bir kanıttır.



Şekil IV.3. İpeğın FT-IR Spektrumu



Şekil IV.4. Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen ipek-akrilikasit kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu

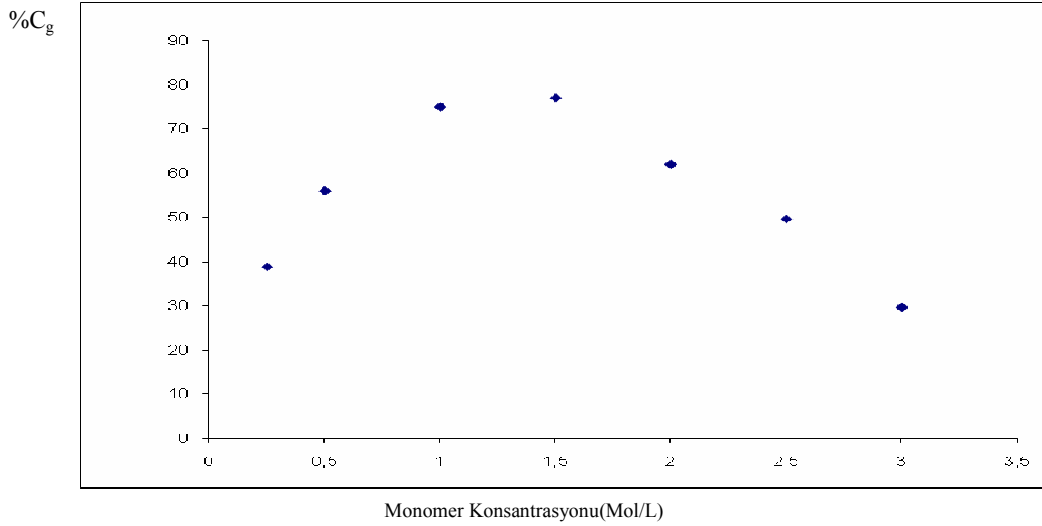
IV.1.2.2. Çapraz Bağlayıcı Olarak MBA Kullanılarak Yapılan Deneysel Sonuçları

45°C ve 60°C de N₂ atmosferinde yapılan deneylerin sonuçları Tablo IV.6. , Tablo IV.7., Tablo IV.8. ve Tablo IV.9. de görülmektedir.

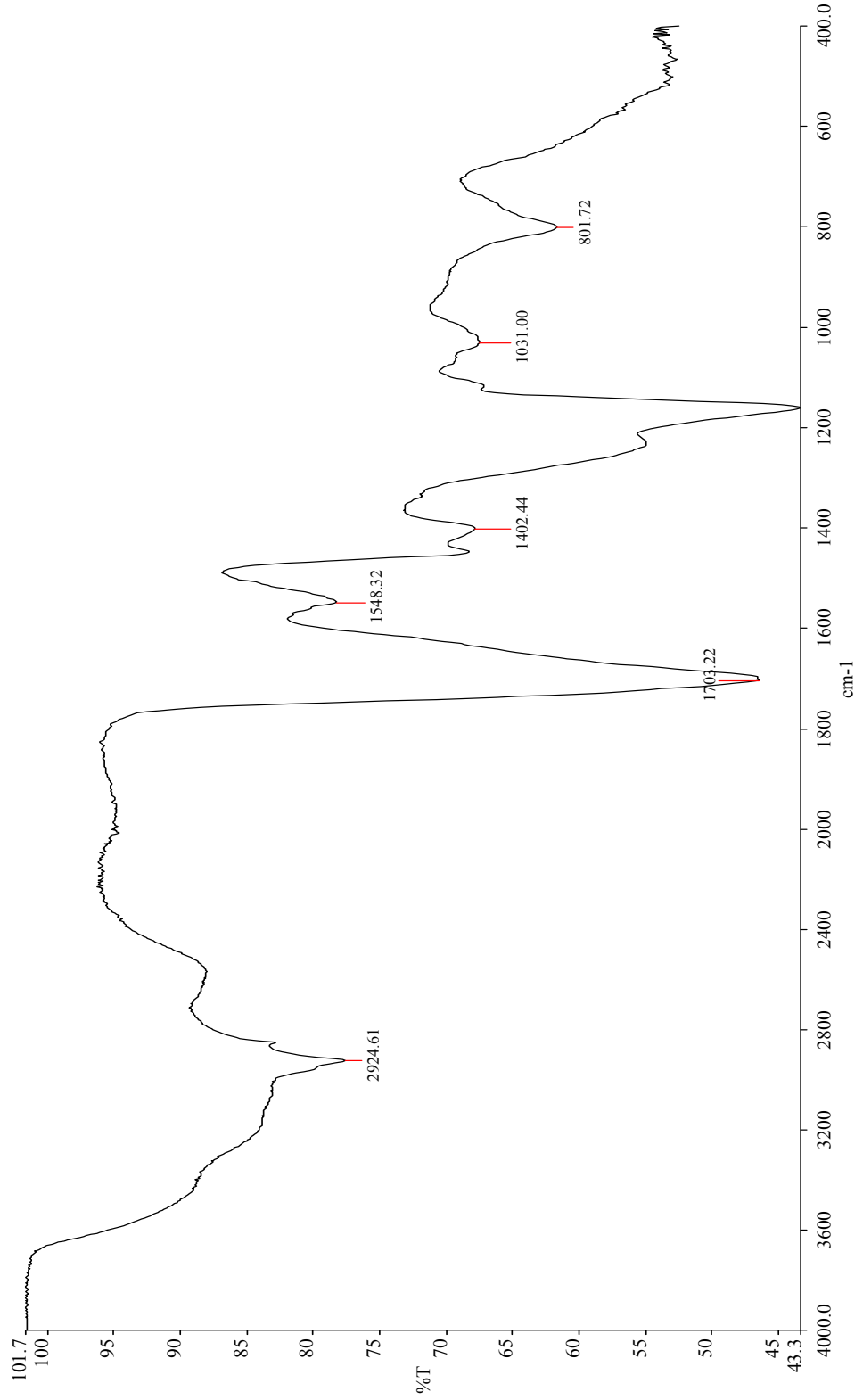
Tablo IV.6. İpeğin SAN başlatıcısı ile MBA çapraz bağlayıcı kullanılarak 60 °C sıcaklıkta yapılan deneyler

Deneysel No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
A-80	0.25	38.73
A-77	0.5	56,01
A-18	1	74.98
A-78	1.5	77,07
A-19	2	62,03
A-20	2.5	49,58
A-79	3	29,63

C_g ye karşı akrilik asit konsantrasyonu grafiğe alındığı zaman Şekil IV.6 de görüldüğü gibi, C_g monomer konsantrasyonu arttıkça artmakta, bir maksimumdan geçtikten sonra tekrar azalmaktadır.



Şekil IV.5. İpeğin Akrilik Asitle (MBA Çapraz bağlı) Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN Başlatıcı Sisteminde) (60 °C)



Şekil IV.6. Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen (MBA çapraz bağı) ipek-akrilikasit kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu (60 °C)

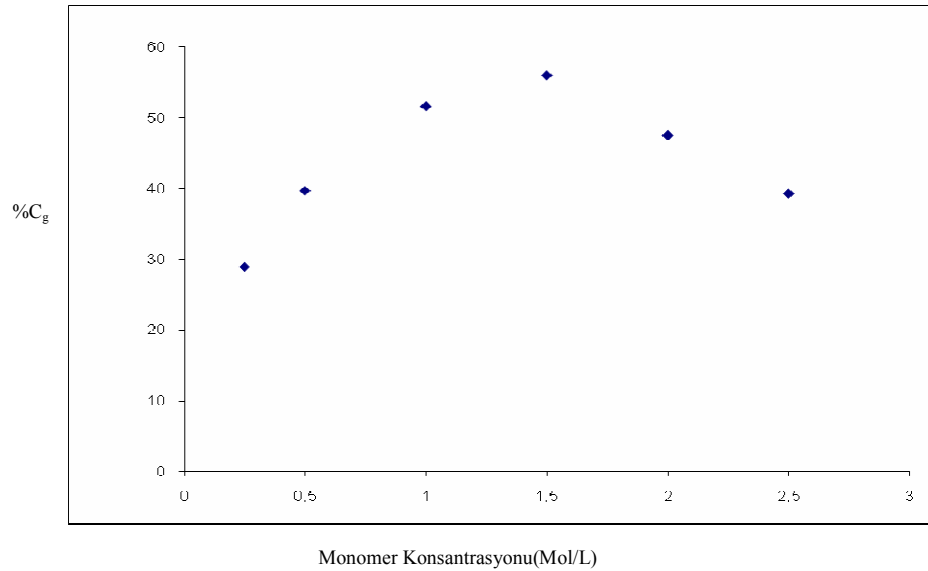
Bu deneylerde elde edilen graflanmış ürünlerin FTIR spektrumu alınmış (Şekil IV.6) ve graflanmamış yünün spektrumu (Şekil IV.3) ile karşılaştırılmıştır.

Kopolimerin FTIR spektrumunda yünün FTIR spektrumunda bulunmayan ve graflanmanın bir kanıtı olarak gösterilen ($-C=O$) 1703 cm^{-1} 'de karbonil pikinin bulunduğu belirlendi. Bu özellik graft kopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin ağırlık artışından başka bir kanıttır.

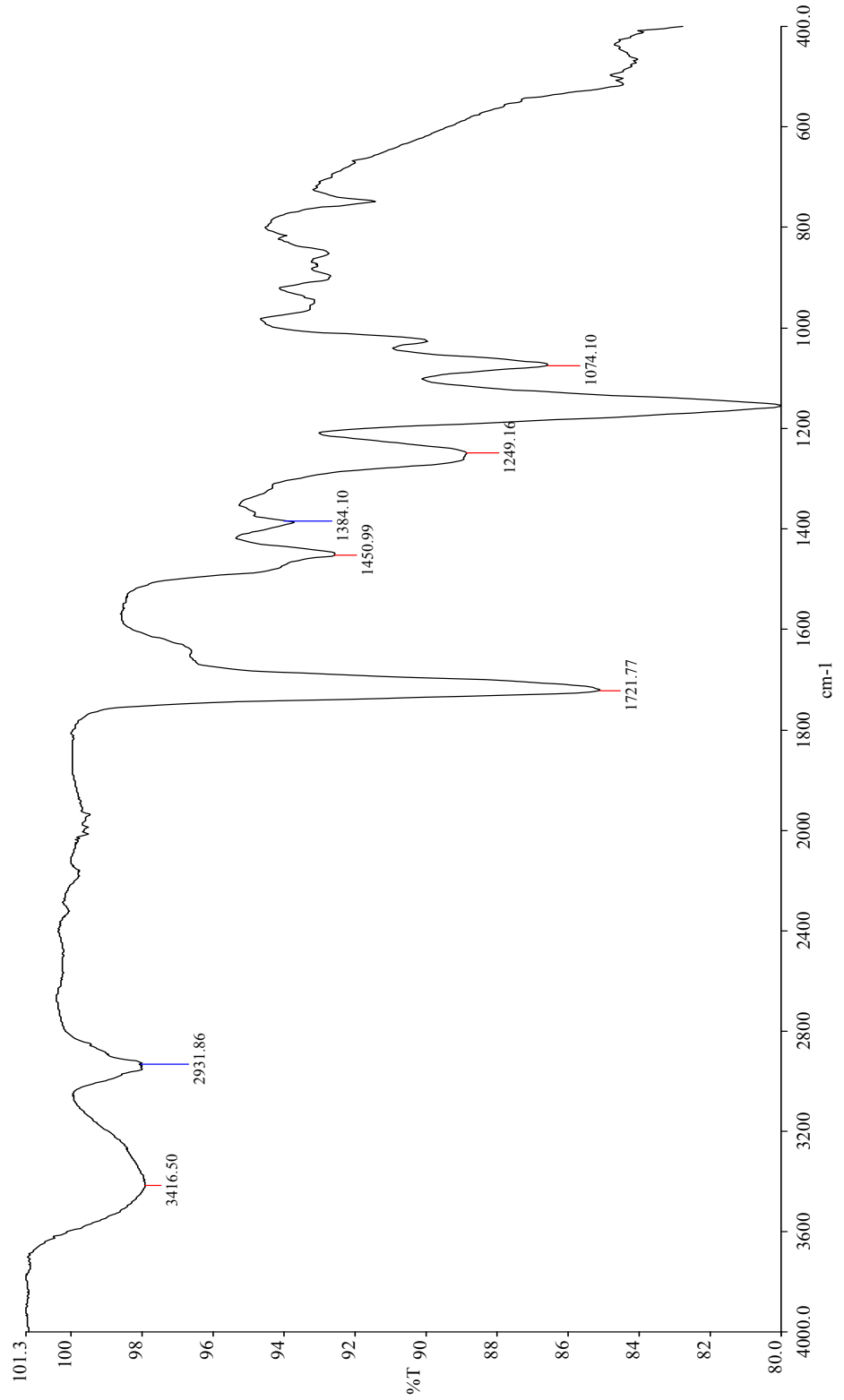
Tablo IV.7. İpeğin SAN başlatıcısı ile MBA çapraz bağlayıcı kullanılarak $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta yapılan deneyler

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
A-90	0.25	28.85
A-92	0,50	39.67
A-91	1	51.48
A-68	1,5	56,03
A-69	2	47,58
A-70	2,5	39,26

C_g ye karşı akrilik asit konsantrasyonu grafiğe alındığı zaman Şekil IV.8. da görüldüğü gibi, C_g monomer konsantrasyonu arttıkça artmakta, 1.5 M monomer konsantrasyonunda maksimum değere ulaştıktan sonra tekrar azalmaktadır.



Şekil IV.7. İpeğin Akrilik Asitle (MBA Çapraz bağlı) Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graflanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN Başlatıcı Sisreminde) ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Şekil IV.8. Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen (MBA çapraz bağlı) ipek-akrilikasit kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu (45°C)

Bu deneylerde elde edilen graflanmış ürünlerin FTIR spektrumu alınmış (Şekil IV.8) ve graflanmamış ipeğin spektrumu (Şekil IV.3) ile karşılaştırılmıştır.

Kopolimerin FTIR spektrumunda yünün FTIR spektrumunda bulunmayan ve graflanmanın bir kanıtı olarak gösterilen (-C=O) 1721cm⁻¹'de karbonil pikinin bulunduğu belirlendi. Bu özellik graft kopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin ağırlık artışından başka bir kanıttır

İpek ve ipek-akrilik asit kopolimerlerinin termal özellikleri de incelendi.

İpek ve İpek-akrilik asit kopolimerlerinin TG eğrileri sırası ile Şekil IV.9. ve Şekil IV.10'da görülmektedir.

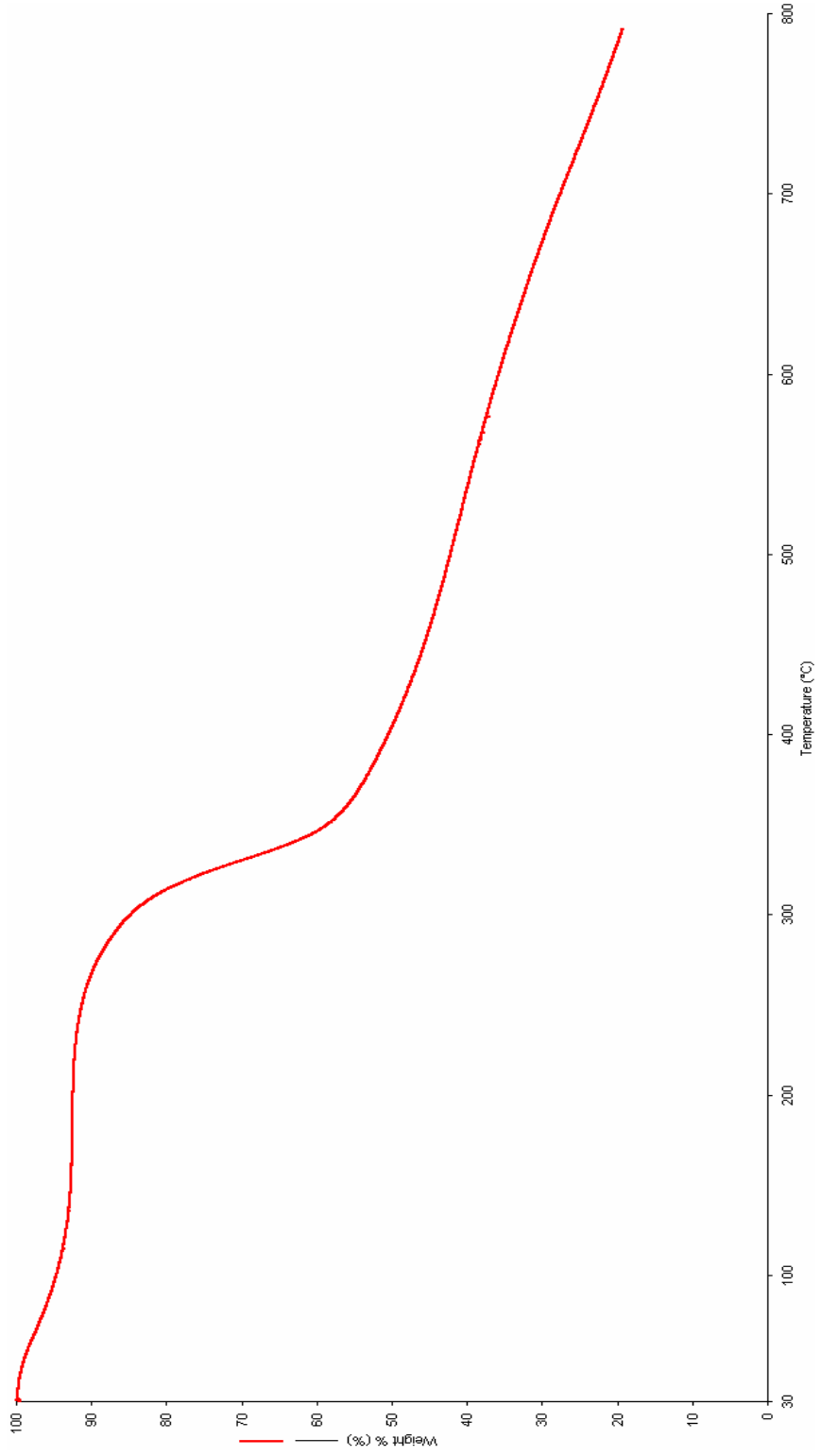
Tablo IV.8 'de ipek ve ipek-akrilik asit kopolimerlerinin bozunma sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo IV.8. İpek ve İpek-Akrilik Asit Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları

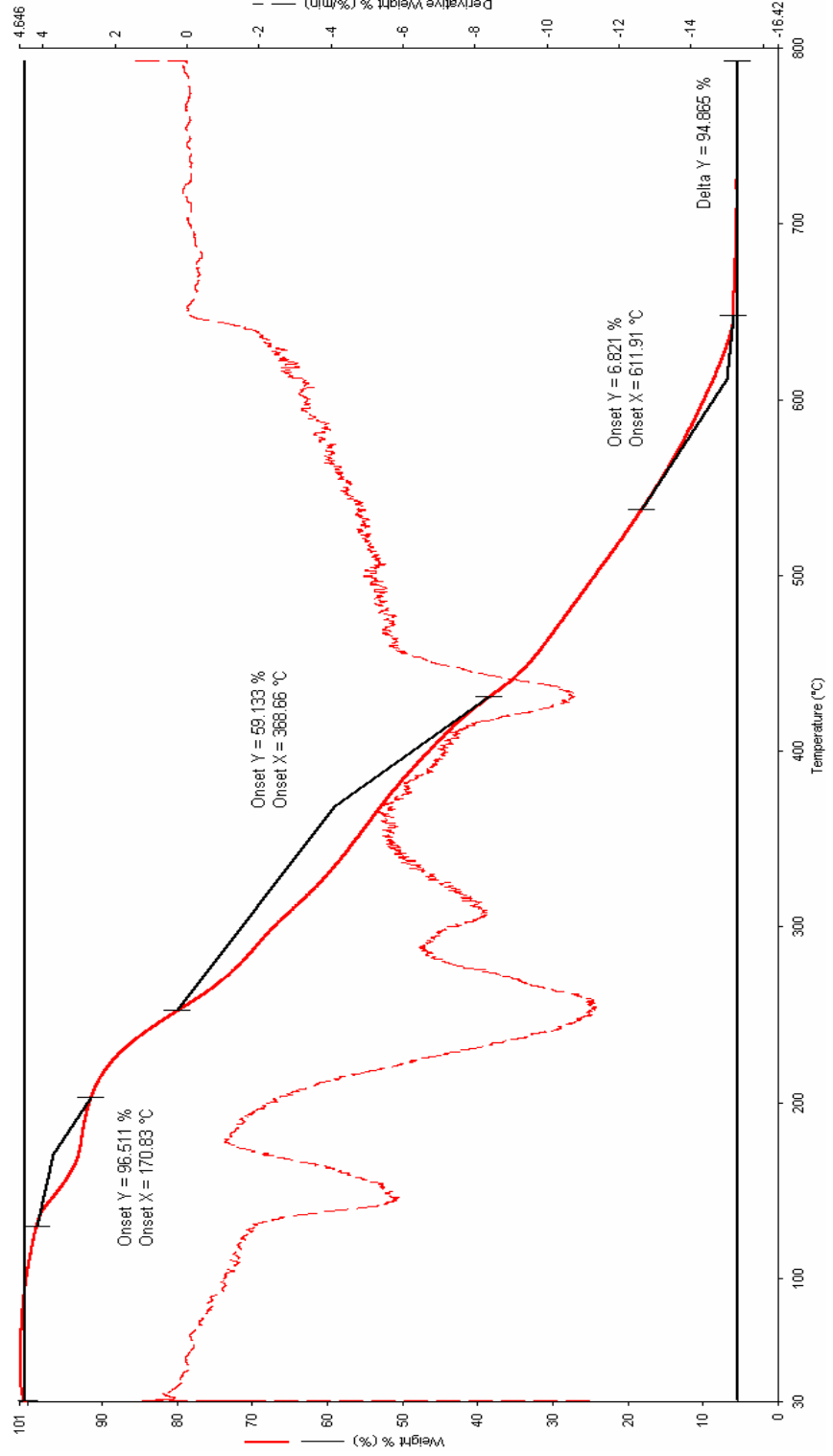
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Sıcaklığı (°C)		
İpek	-	349,61	-	-
A-34	1	170,83	368,66	611,91

Graftlanmamış ipek (Şekil IV.9) ve MBA kullanılmış ipek- akrilik asit kopolimerlerinin (Şekil IV.10.) TG eğrileri karşılaştırıldığında, graftlanmamış ipeğin bir bozunma piki olduğu, kopolimerlerin ise birden fazla bozunma piki olduğu görülmektedir.

Graftlanmış saf ipeğin TG eğrisi incelendiğinde, bozunmanın 349,61°C de olduğu görülmüştür. Ve bu sıcaklıktaki ağırlık kaybı % 54,64 olarak ölçülmüştür. Graftlanmış ipek-akrilik asit kopolimerinin TG eğrileri incelendiğinde 3 bozunma basamağı olduğu ve ilk bozunma basamağının daha düşük sıcaklıkta 170,83 °C olduğu görülmüştür. Aynı zamanda en fazla ağırlık kaybı ilk bozunma sıcaklığında olmuştur.

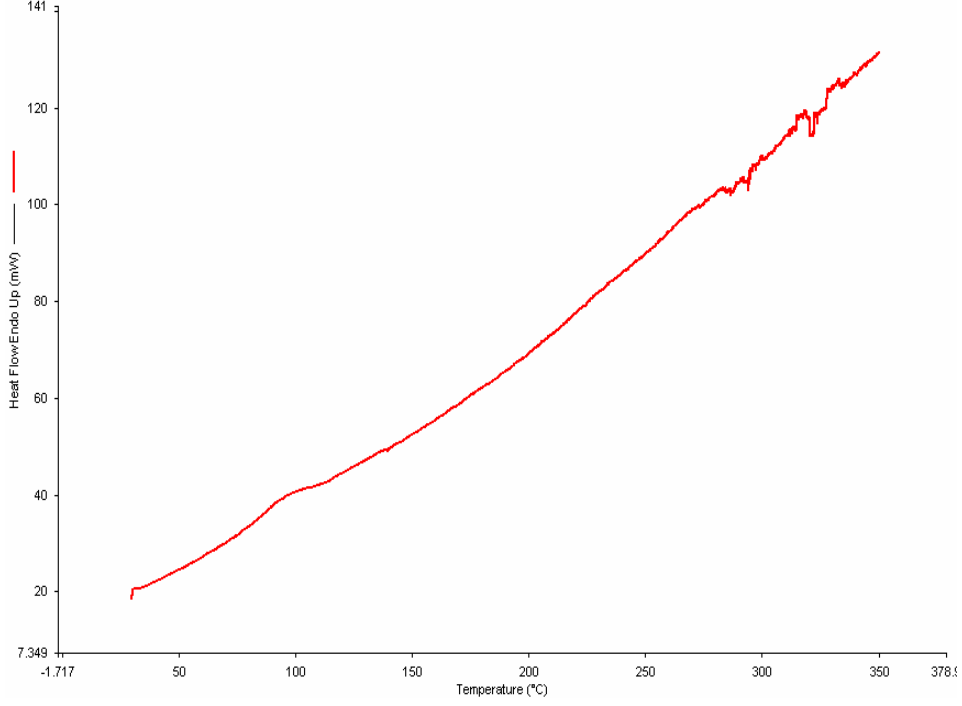


Şekil IV.9. Saf ipeğin TG Eğrisi

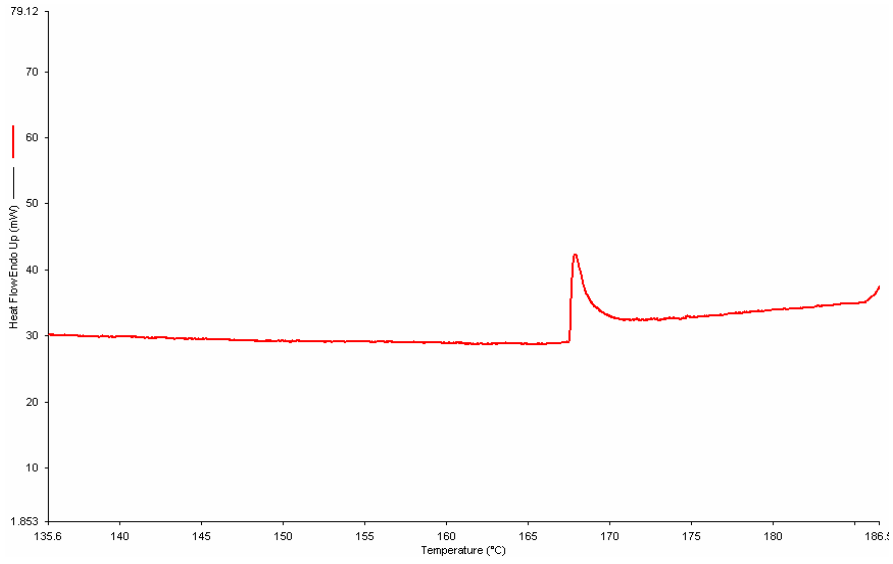


Şekil IV.10. İpek-Akrilik Asit Kopolimerinin TG Eğrisi ([AA] = 1 M.)

DSC eğrileri incelendiğinde, ipeğin incelenen sıcaklık aralığında T_g (camsı geçiş sıcaklığı) 'ye rastlanmazken ipek-akrilik asit kopolimerinde 170 °C 'ye yakın bir sıcaklıkta T_g 'ye rastlanmıştır.

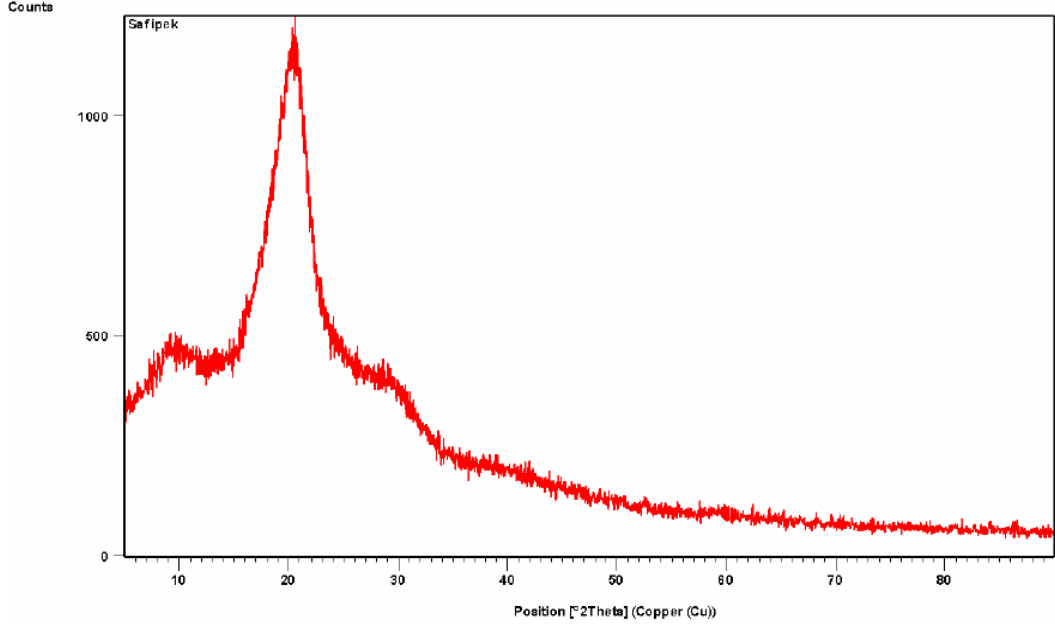


Şekil IV.11. İpeğin DSC Eğrisi

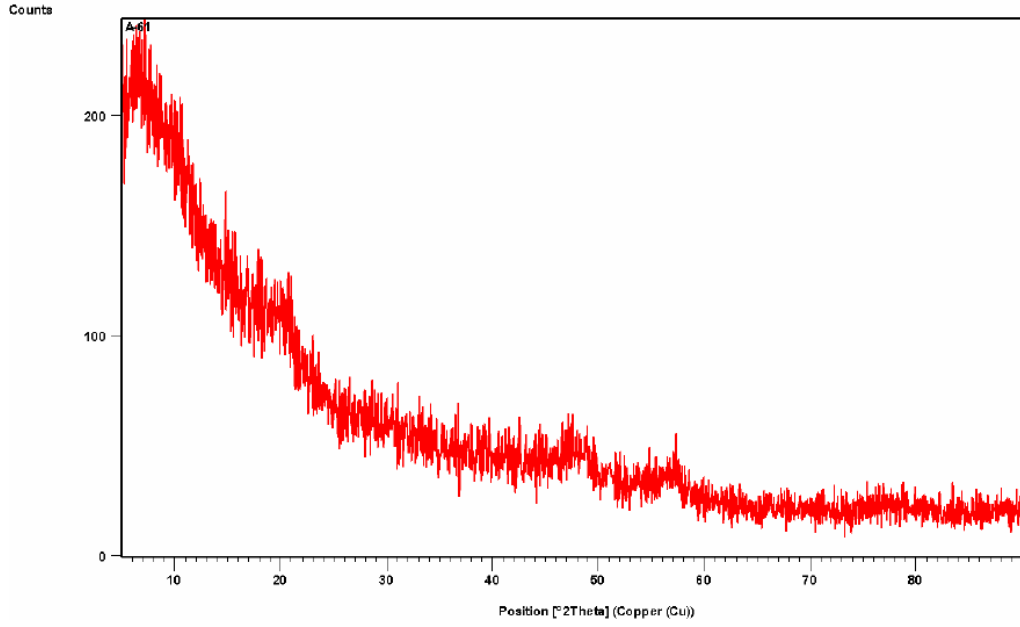


Şekil IV.12. İpek-Akrilik Asit Kopolimerinin DSC Eğrisi

İpek ve İpek-akrilik asit kopolimerlerinin X-ışını analiz sonuçları incelenmiştir. İpek ve ipek-akrilik asit kopolimerlerinin X-ışını analizleri sırasıyla Şekil IV.13. ve Şekil IV.14. 'da görülmektedir. X-ışını analizleri incelendiğinde, ipeğin analizinde görülen piklere ipek-akrilik asit kopolimerinde rastlanamamıştır.



Şekil IV.13. İpeğin X-ışını analizi



Şekil IV.14. İpek-Akrilik Asit Kopolimerinin X-ışını analizi

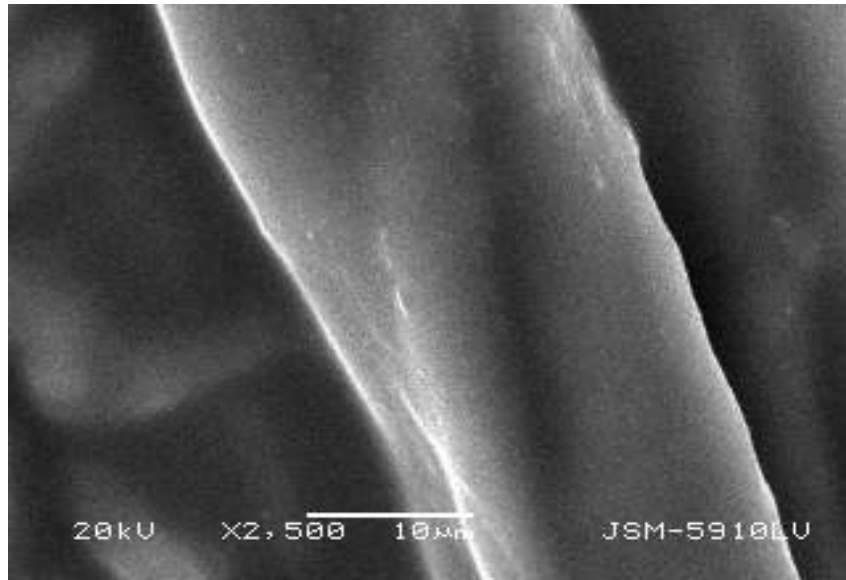
İpek, ipek-akrilik asit ve MBA'lı ipek-akrilik asit kopolimerlerinin yüzeyine su damlatılarak temas açıları ölçülmüştür. Tablo IV.9. da İpek, ipek-akrilik asit (Deney No: A-21) ve MBA'lı ipek-akrilik asit (Deney No: A-26) kopolimerlerinin temas açıları verilmiştir.

Tablo IV.9. İpek, İpek-akrilik Asit ve MBA'lı İpek-akrilik asit kopolimerlerinin temas açıları

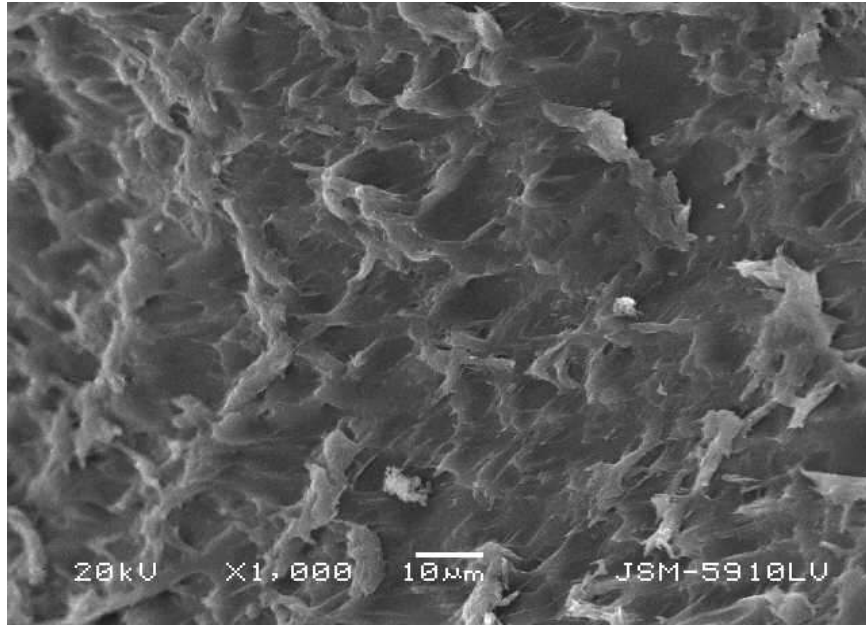
Deney No	Temas Açısı
İpek	98
A-21	83
A-26	47

İpeğin ve ipek-akrilik asit kopolimerlerinin SEM fotoğrafları alındı ve karşılaştırıldı. Şekil IV.15.'da yıkanmış ipeğin, Şekil IV.16.'de elde edilen ipek-akrilikasit kopolimerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. MBA çapraz bağlı ipek-akrilik asit kopolimerlerinin SEM fotoğrafları alındı ve karşılaştırıldı. Şekil IV.17. de MBA çapraz bağlı ipek-akrilikasit kopolimerlerinin SEM fotoğrafları görülmektedir.

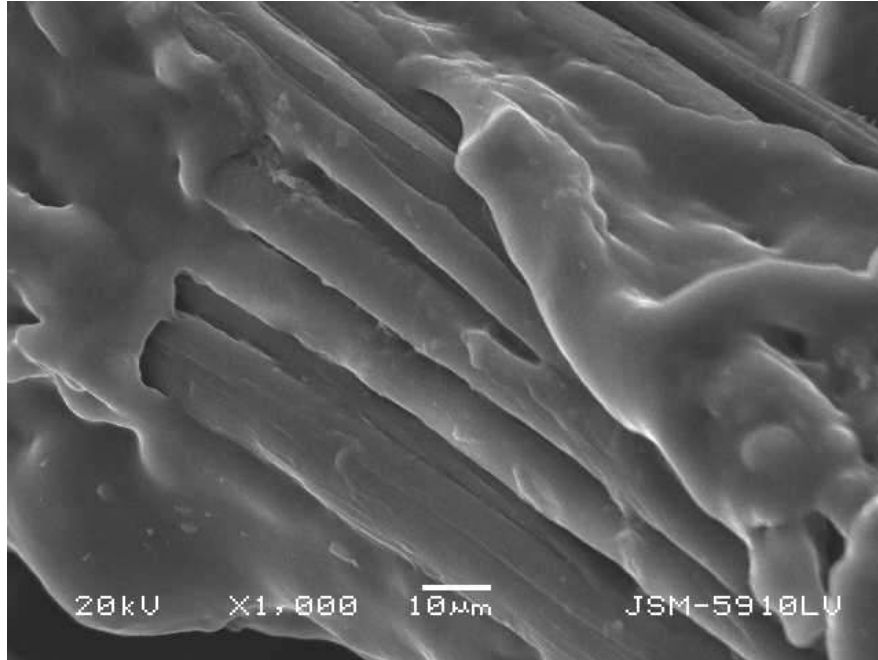
Graftlanma reaksiyonundan sonra ipeğin yüzeyinde değişiklikler olduğu görülmektedir. Reaksiyon gerçekleşirken ipeğin yüzeyinde meydana gelen aktif merkezlere monomer grupları bağlanmaktadır ve bu şekilde polimerizasyon meydana gelmektedir. Polimerik yapının oluşması ile birlikte yüzeyde deformasyonlar meydana geldiği görülmektedir.



Şekil IV.15. Yıkanmış İpeğin SEM Fotoğrafı-



Şekil IV.16. İpek-akrilik asit kopolimerinin SEM Fotoğrafi



Şekil IV.17. İpek-akrilik asit kopolimerinin (MBA 1) SEM Fotoğrafi

IV.1.3. İpeğin Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu Sonuçları

İpeğin etil akrilatla graft kopolimerizasyonu deneylerinde başlatıcı sistemi olarak SAN ve ACVA kullanıldı.

Reaksiyonların sonucunda elde edilen kopolimerlerin grafitlanma parametreleri Bölüm III. de verilen formül kullanılarak hesaplandı.

Azot atmosferinde, sulu asitli ortamda, çeşitli monomer konsantrasyonlarında, 60°C de çapraz bağlayıcı kullanılarak ve çapraz bağlayıcı kullanmadan deneyler yapıldı.

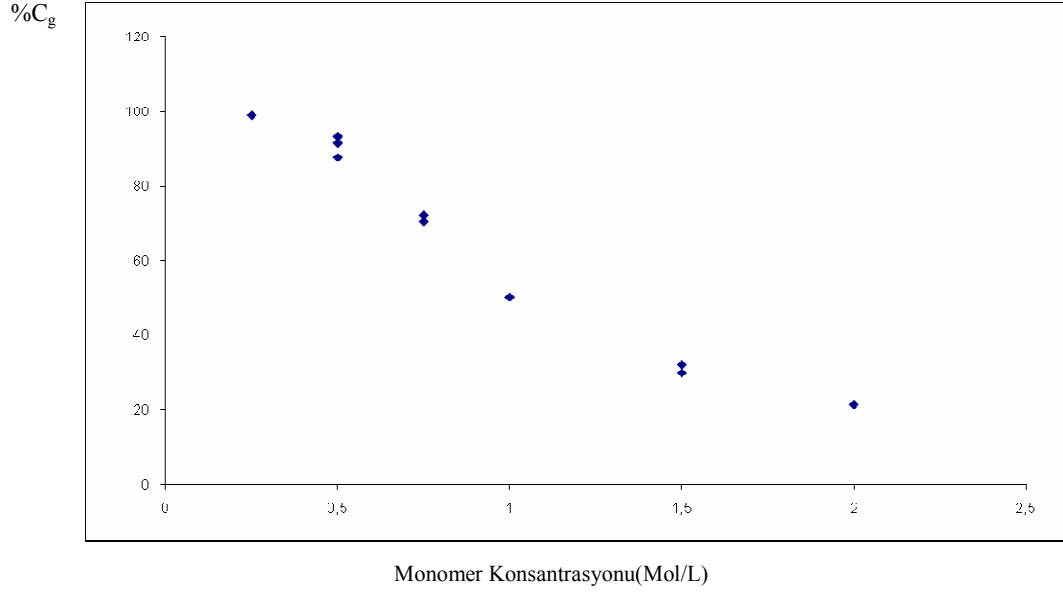
IV.1.3.1 Çapraz Bağlayıcı Kullanılmadan Yapılan Deney Sonuçları

Başlatıcı sistemi olarak SAN kullanılan deneylerin sonuçları Tablo IV.10. da, başlatıcı sistemi olarak ACVA kullanılan deneylerin sonuçları Tablo IV.11. de görülmektedir.

Tablo IV.10. İpeğin SAN başlatıcısı ile kullanılarak 60 °C sıcaklıkta yapılan deneyler.

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
E-1	0.5	91.52
E-2	1	47.02
E-3	0.5	93.17
E-4	1	50.23
E-6	0.75	72.19
E-7	1.5	29.87
E-8	0.5	87.66
E-9	0.75	70.54
E-10	0.25	98.93
E-11	1.5	32.18
E-12	2	21.40

C_g ye karşı akrilik asit konsantrasyonu grafiğe alındığı zaman Şekil IV.18. de görüldüğü gibi, monomer konsantrasyonu arttıkça, C_g azalmaktadır.



Şekil IV.18. İpeğin Etil Akriyatla Graft Kopolimerizasyonu Deneplerinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akriyat Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN başlatıcı sisteminde) (60 °C)

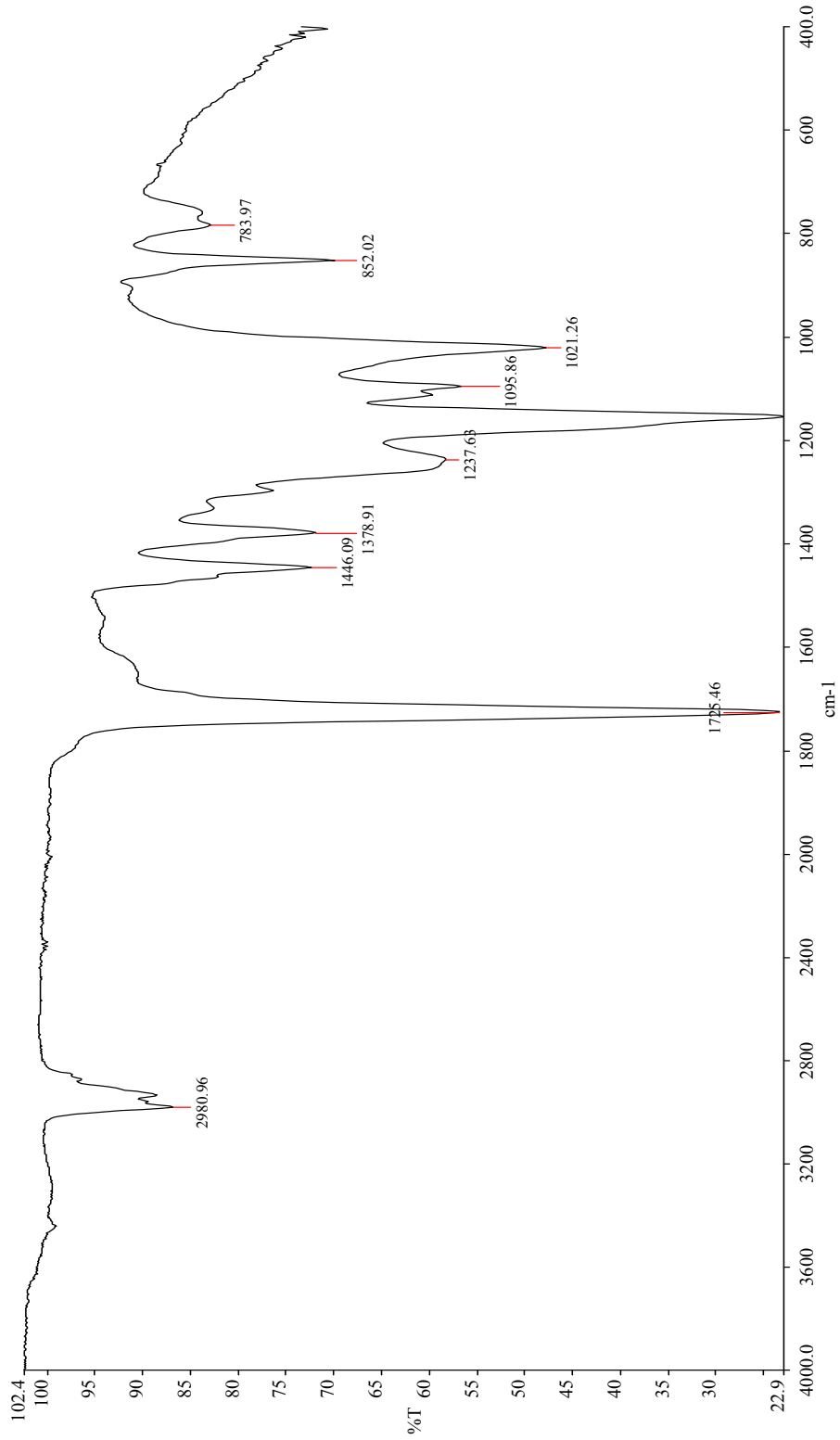
Tablo IV.11. İpeğin Etil Akriyatla Graft Kopolimerizasyonu Deneplerinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akriyat Konsantrasyonu ile Değişimi (ACVA Başlatıcı sisteminde) (60 °C)

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
E-54	0,5	6.77
E-55	1	7.23
E-56	1.5	3.58

Tablo IV.11. de başlatıcı olarak ACVA'nın kullanıldığı deneylere ait veriler görülmektedir. %C_g değerleri düşük olması dolayısıyla grafik çizimine gerek görülmemiştir. %C_g değerleri düşük olmakla beraber belli bir konsantrasyondan sonra (0.5 M), konsantrasyon artışı ile %C_g değerlerinin düştüğü Tablo IV.11. de görülmektedir.

Bu deneylerde elde edilen graftlanmış ürünlerin FTIR spektrumu alınmış (Şekil IV.19) ve graftlanmamış ipeğin spektrumu (Şekil IV.3) ile karşılaştırılmıştır.

Kopolimerin FTIR spektrumunda ipeğin FTIR spektrumunda bulunmayan ve graftlanmanın bir kanıtı olarak gösterilen 1725 cm⁻¹ 'de etil akrilattan gelen karbonil pikinin (-C=O) bulunduğu belirlendi.



Şekil IV.19. Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen ipek-etilakrilat kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu

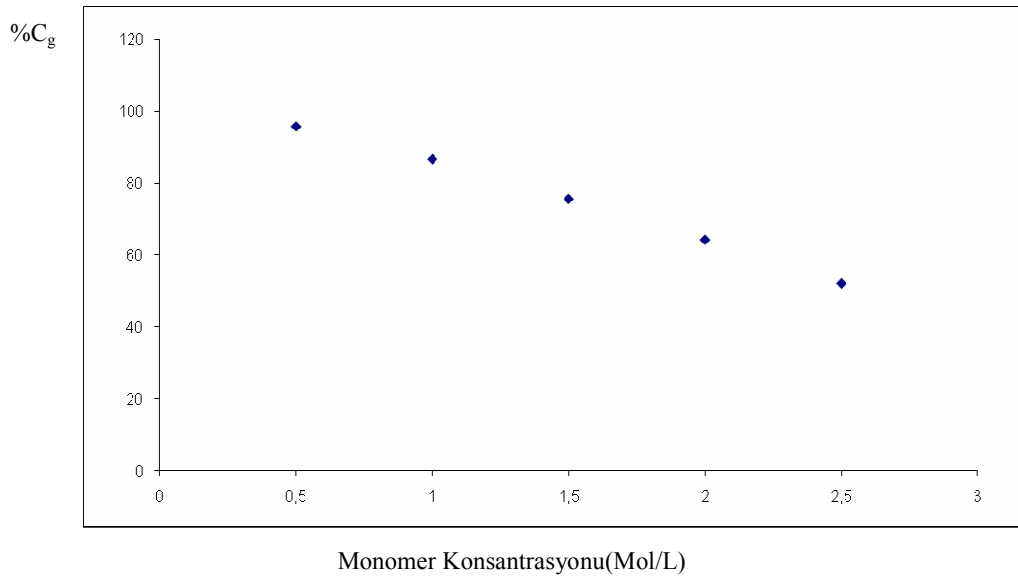
IV.1.3.2. Çapraz Bağlayıcı Olarak MBA Kullanılarak Yapılan Deney Sonuçları

Başlatıcı sistemi olarak SAN kullanılan deneylerin sonuçları Tablo IV.12. de başlatıcı sistemi olarak ACVA kullanılan deneylerin sonuçları Tablo IV.13. de görülmektedir.

Tablo IV.12. İpeğin SAN başlatıcısı ile MBA çapraz bağlayıcı kullanılarak 60 °C sıcaklıkta yapılan deneyler.

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
E-35	0.5	95.63
E-36	1	86.57
E-37	1.5	75.51
E-38	2	64.28
E-39	2.5	52.14

C_g ye karşı akrilik asit konsantrasyonu grafiğe alındığı zaman Şekil IV.20. da görüldüğü gibi, monomer konsantrasyonu arttıkça, C_g azalmaktadır.



Şekil IV.20 . İpeğin Etil Akrilatla Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akrilat Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN başlatıcı sisteminde)

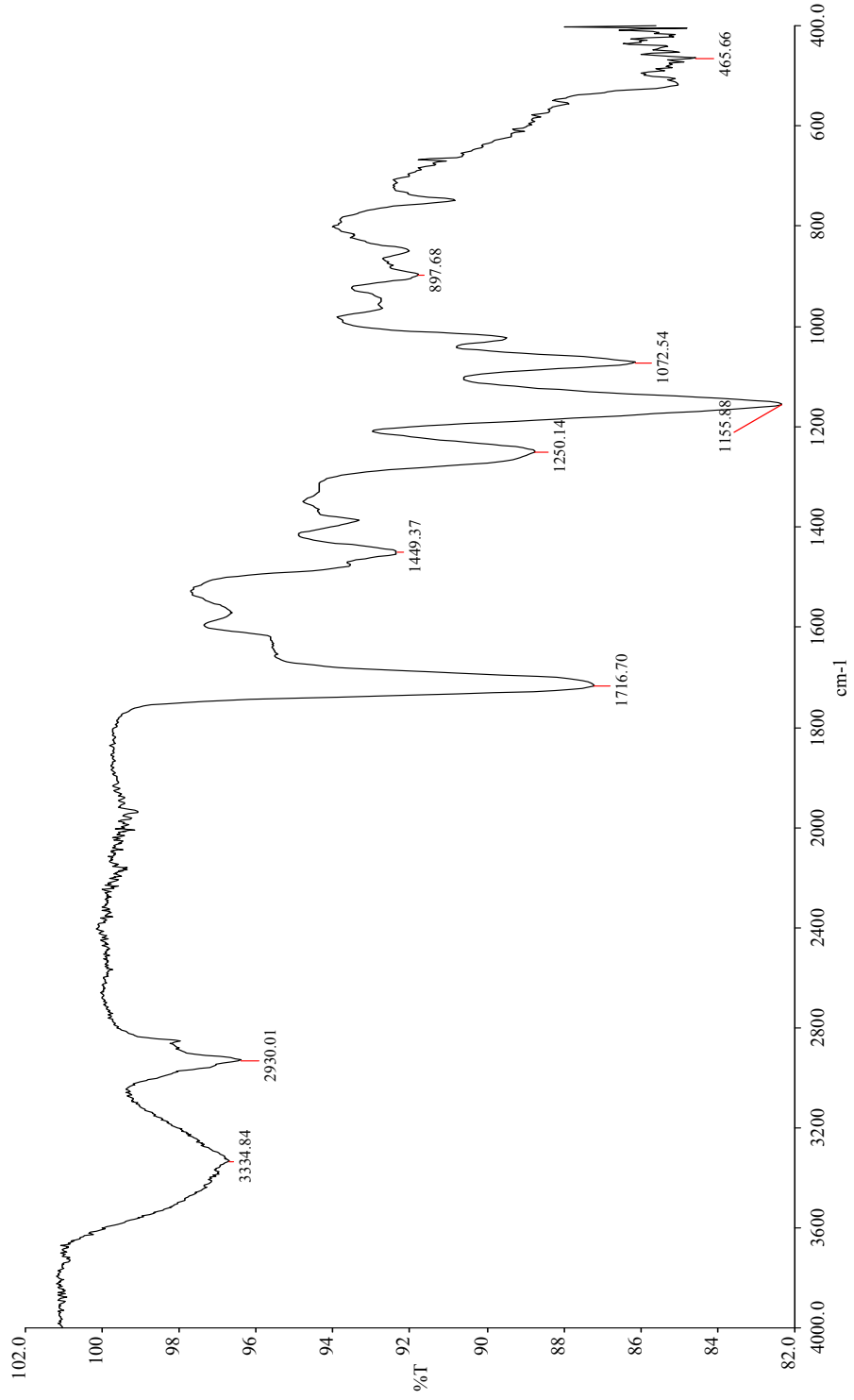
Tablo IV.13. İpeğin Etil Akrlatla Graft Kopolimerizasyonu DeneYlerinde Graftlanma Parametrelerinin Etil Akrlat Konsantrasyonu ile Değişimi (ACVA Başlatıcı sisteminde) (60 °C)

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
E-57	0.5	8.76
E-58	1	7.55
E-59	1.5	4.54

Tablo IV.13. te başlatıcı olarak ACVA'nın kullanıldığı deneYlere ait veriler görülmektedir. %C_g değerleri düşük olması dolayısıyla grafik çizimine gerek görülmemiştir. %C_g değerleri düşük olmakla bereber belli bir konsantrasyondan sonra (0.5 M), konsantrasyon artışı ile %C_g değerlerinin düştüğü Tablo IV.13. te görülmektedir.

Bu deneYlerde elde edilen graftlanmış rnlerin FTIR spektrumu alınmış (şekil IV.21) ve graftlanmamış ipeğin spektrumu (şekil IV.3) ile karşılaştırılmıştır.

Kopolimerin FTIR spektrumunda ipeğin FTIR spektrumunda bulunmayan ve graftlanmanın bir kanıtı olarak gösterilen 1716 cm⁻¹ 'de etil akrilattan gelen karbonil pikinin (-C=O) bulunduğu belirlendi.



Şekil IV.21. Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen ipek- etilakrilat kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu

İpek-etil akrilat kopolimerlerinin termal özellikleri de incelendi.

İpek-etil akrilat kopolimerinin TG eğrisi Şekil IV.22. 'de görülmektedir.

Şekil IV.22. ipeğin TG eğrisi (Şekil IV.10.) ile karşılaştırıldığında graflanmamış ipeğin bir bozunma piki olduğu, kopolimerlerin ise birden çok bozunma piki olduğu görülmektedir.

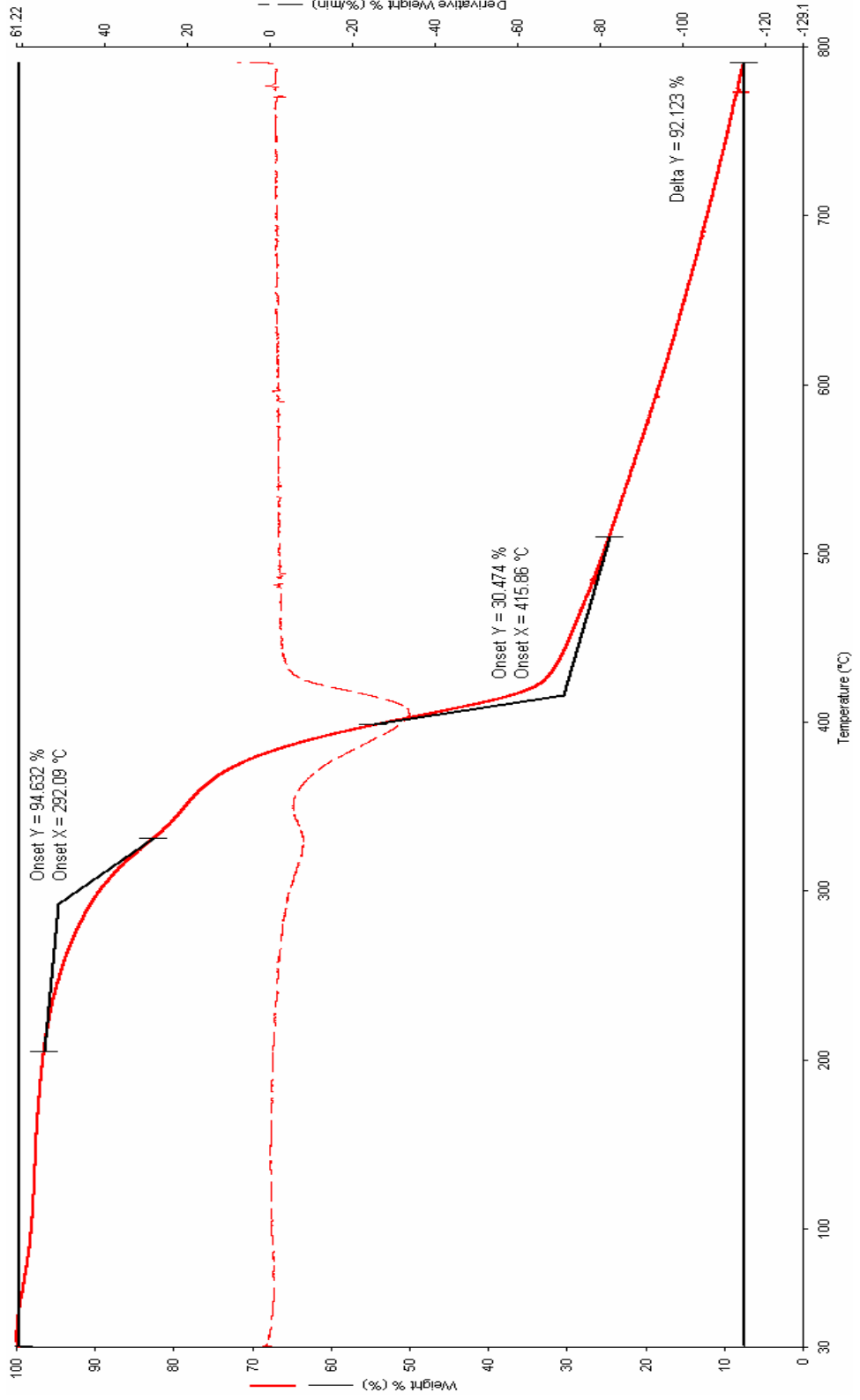
Etil akrilatın termal kararlılığı arttırdığı gözlenmiştir. Genelde akrilatların termal kararlılığı arttırdığı bilinmektedir [133].

Tablo IV.14 'de ipek ve ipek-etil akrilat kopolimerlerinin bozunma sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo IV.14. İpek ve İpek-Etil akrilat Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları

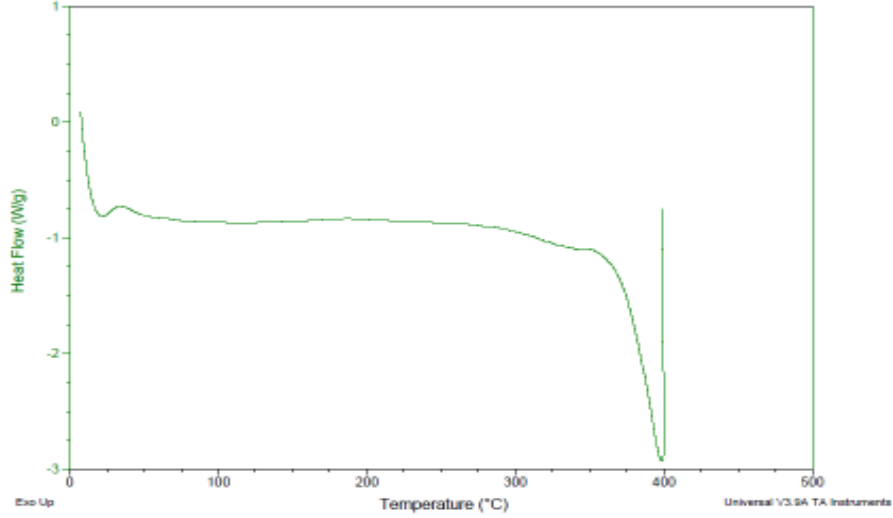
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Sıcaklığı (°C)	
İpek	-	349,61	-
E-35	0,5	292,09	415,86

Graflanmış saf ipeğin TG eğrisi incelendiğinde, bozunmanın 349,61°C de olduğu görülmüştür. Ve bu sıcaklıktaki ağırlık kaybı % 54,64 olarak ölçülmüştür. Graflanmış ipek-etil akrilat kopolimerinin TG eğrileri incelendiğinde 2 bozunma basamağı olduğu ve ilk bozunma basamağının daha düşük sıcaklıkta 292,09 °C olduğu görülmüştür. Aynı zamanda en fazla ağırlık kaybı ilk bozunma sıcaklığında olmuştur.



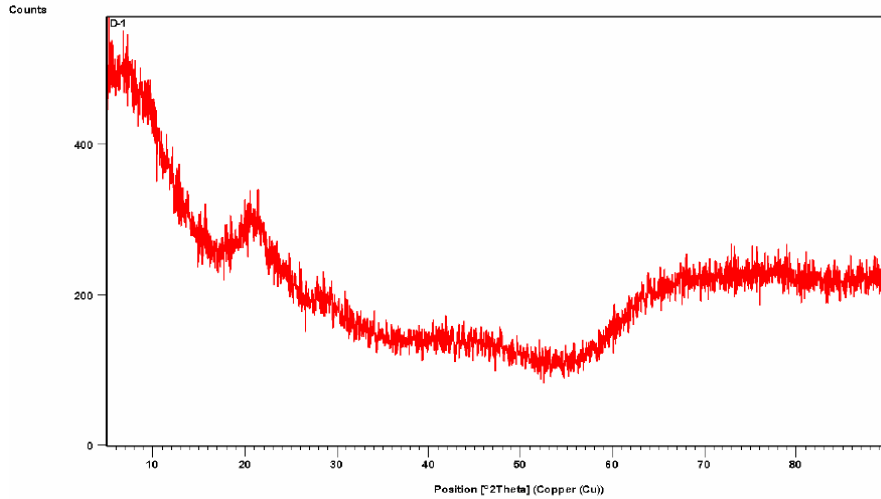
Şekil IV.22. İpek-Etil Akrlat Kopolimerinin TG Eğrisi ([EA] = 0.5 M.)

İpek ve İpek-etil akrilat kopolimerlerinin DSC eğrileri incelenmiştir. İpek-etil akrilat kopolimerinin DSC eğrisi Şekil IV.23 te görülmektedir. Saf ipekte görülmeyen (Şekil IV.11) fakat kopolimerde 398 °C de görülen bozunma piki termal dayanıklılığının arttığını ortaya koymaktadır.



Şekil IV.23. İpek-Etil akrilat Kopolimerinin DSC Eğrisi

İpek ve İpek-etil akrilat kopolimerlerinin X-ışını analiz sonuçları incelenmiştir. İpek-etil akrilat kopolimerlerinin X-ışını analizleri Şekil IV.24'da görülmektedir. X-ışını analizleri incelendiğinde, ipeğin analizinde görülen piklere ipek-etil akrilat kopolimerinde rastlanamamıştır.



Şekil IV.24. İpek-Etil akrilat Kopolimerinin X-ışını analizi

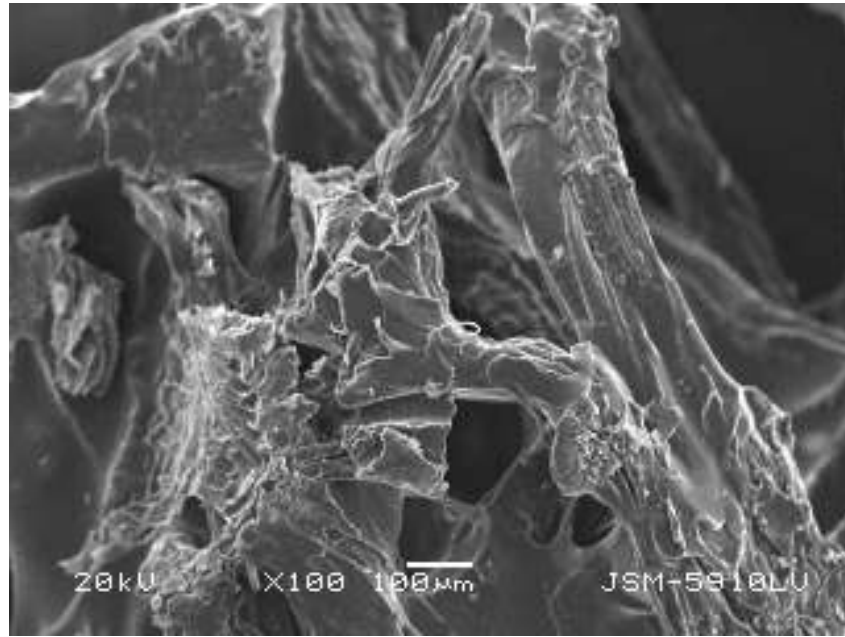
İpek, ipek-etil akrilat ve MBA'lı ipek-etil akrilat kopolimerlerinin yüzeyine su damlatılarak temas açıları ölçülmüştür. Tablo IV.15 'da İpek, ipek-etil akrilat (Deney No: E-03) ve ipek-etil akrilat (MBA lı) (Deney No: E-39) kopolimerlerinin temas açıları verilmiştir.

Tablo IV.15. İpek, İpek-etil akrilat kopolimerlerinin temas açıları

Deney No	Temas Açısı
İpek	98
E-39	90
E-03	71

İpeğin ve ipek-etil akrilat kopolimerlerinin SEM fotoğrafları alındı ve karşılaştırıldı. MBA çapraz bağlı ipek-akrilik asit kopolimerlerinin SEM fotoğrafları alındı ve karşılaştırıldı. Şekil IV.25. te MBA çapraz bağlı ipek-etil akrilat kopolimerlerinin SEM fotoğrafları görülmektedir.

Graftlanma reaksiyonundan sonra ipeğin yüzeyinde değişiklikler olduğu görülmektedir. Reaksiyon gerçekleşirken ipeğin yüzeyinde meydana gelen aktif merkezlere monomer grupları bağlanmaktadır ve bu şekilde polimerizasyon meydana gelmektedir. Polimerik yapının oluşması ile birlikte yüzeyde deformasyonlar meydana geldiği görülmektedir



Şekil IV.25. İpek-etil akrilat kopolimerinin SEM Fotoğrafi

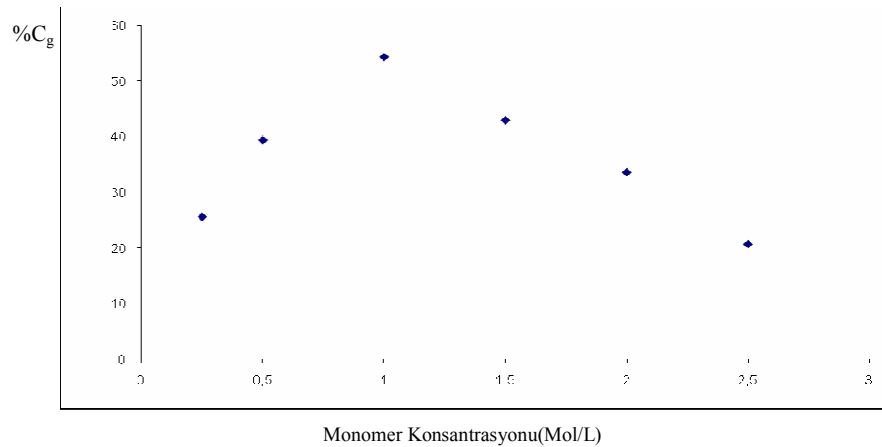
IV.1.4. İpeğin Metakrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Sonuçları

İpeğin metakrilik asitle graft kopolimerizasyonu deneylerinde başlatıcı sistemi olarak SAN kullanıldı. Reaksiyonların sonucunda elde edilen kopolimerlerin graftlanma parametreleri Bölüm III. de verilen formül kullanılarak hesaplandı. Azot atmosferinde, sulu asitli ortamda, çeşitli monomer konsantrasyonlarında, 60°C sıcaklığında çapraz bağlayıcı kullanılarak deneyler yapıldı. 60°C'de sulu asitli ortamda yapılan deneylerin sonuçları Tablo IV.16. de görülmektedir.

Tablo IV.16. (60 °C) İpeğin SAN başlatıcısı ile MBA çapraz bağlayıcı kullanılarak 60 °C sıcaklıkta yapılan deneyler

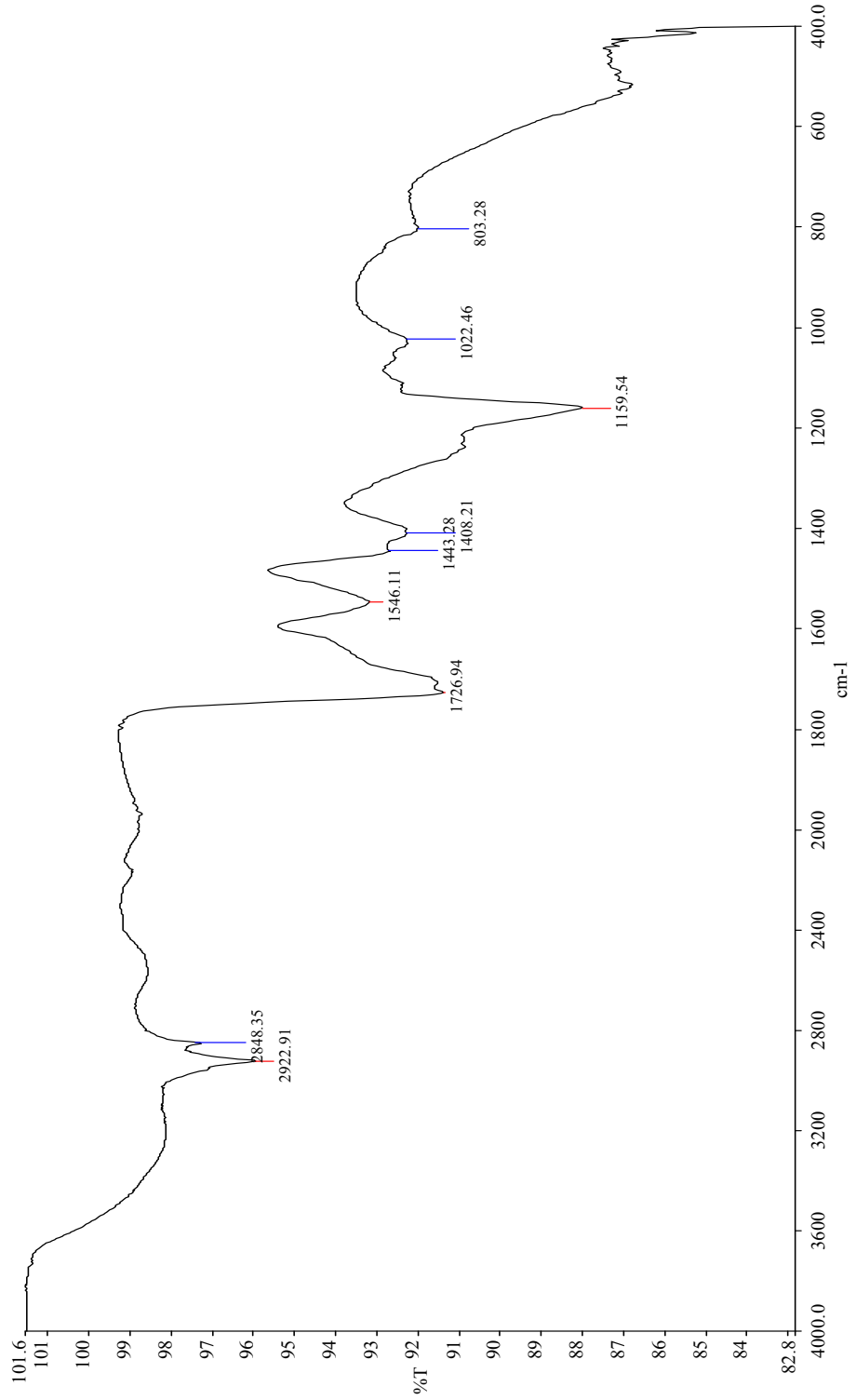
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
M-96	0.25	25.64
M-97	0.5	39.42
M-98	1	54.39
M-95	1.5	43.02
M-99	2	33.65
M-100	2.5	20.71

C_g ye karşı Metakrilik Asit konsantrasyonu grafiğe alındığı zaman Şekil IV.26. de görüldüğü gibi, C_g monomer konsantrasyonu arttıkça artmakta, 1M. monomer konsantrasyonunda bir maksimumdan geçtikten sonra tekrar azalmaktadır.



Şekil IV.26. İpeğin Metakrilik Asitle Graft Kopolimerizasyonu Deneylerinde Graftlanma Parametrelerinin Akrilik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (SAN Başlatıcı Sisteminde)

Bu deneylerde elde edilen graftlanmış ürünlerin FTIR spektrumu alınmış (Şekil IV.27) ve graftlanmamış ipeğin spektrumu (Şekil IV.3) ile karşılaştırılmıştır.



Şekil IV.27. Başlatıcı olarak SAN kullanılarak elde edilen (MBA çapraz bağlı) ipek-metakrilik asit kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu

Kopolimerin FTIR spektrumunda ipeğin FTIR spektrumunda bulunmayan ve graflanmanın bir kanıtı olarak gösterilen 1726 cm^{-1} 'de metakrilik asitten gelen karbonil pikinin (-C=O) bulunduğu belirlendi. Bu özellik graft kopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin ağırlık artışından başka bir kanıttır.

İpek-metakrilik asit kopolimerlerinin termal özellikleri de incelendi. İpek-metakrilik asit kopolimerinin TG eğrisi Şekil IV.28. 'de görülmektedir.

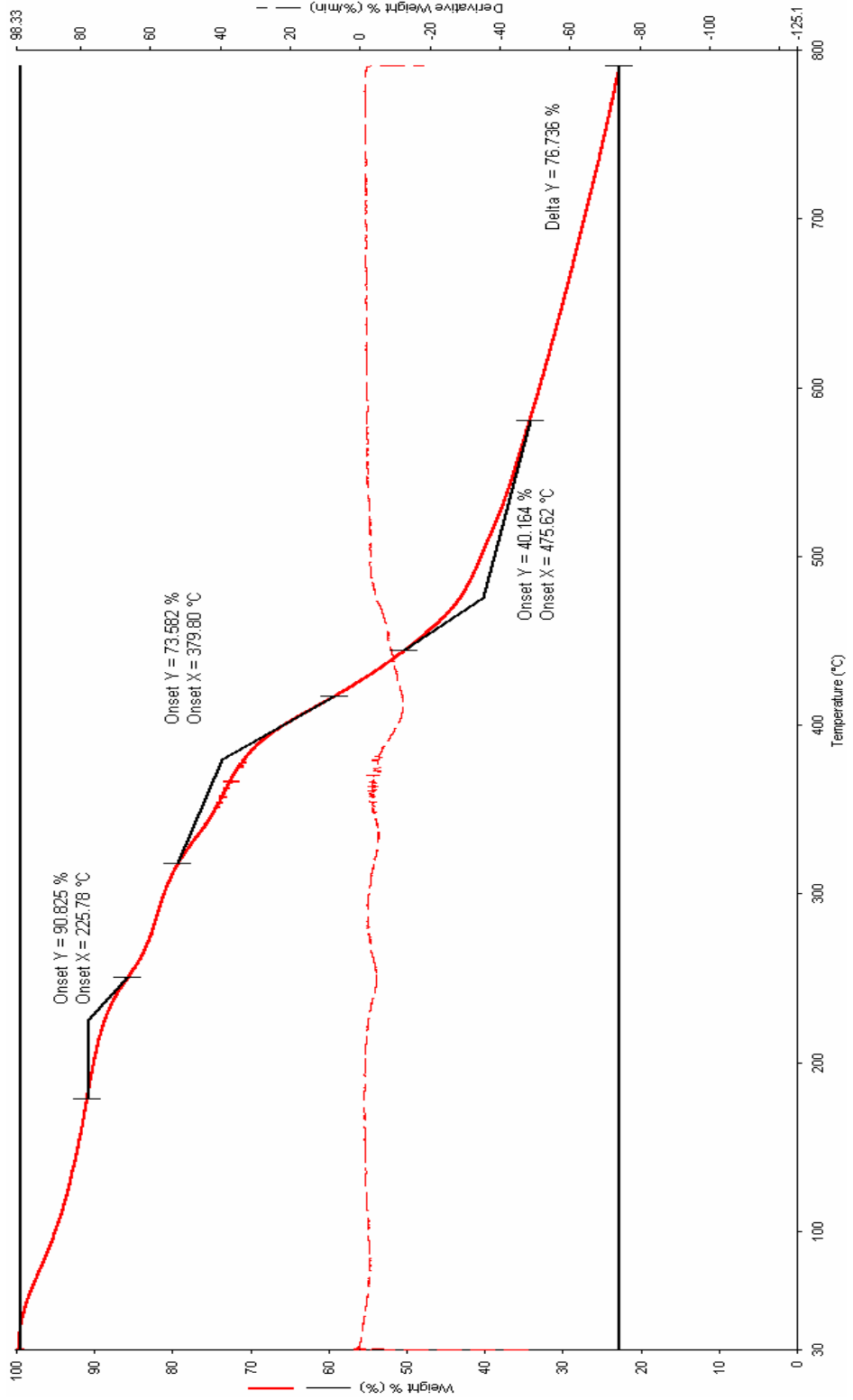
Şekil IV.28, ipeğin TG eğrisi Şekil IV.9. ile karşılaştırıldığında graflanmamış ipeğin bir bozunma piki olduğu, kopolimerlerin ise üç bozunma piki olduğu görülmektedir.

Tablo IV.17 'de ipek ve ipek-metakrilik asit kopolimerlerinin bozunma sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo IV.17. İpek ve İpek-metakrilik asit Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Sıcaklığı (°C)		
İpek	-	349,61	-	
M-95	0,5	225,09	379,80	475,62

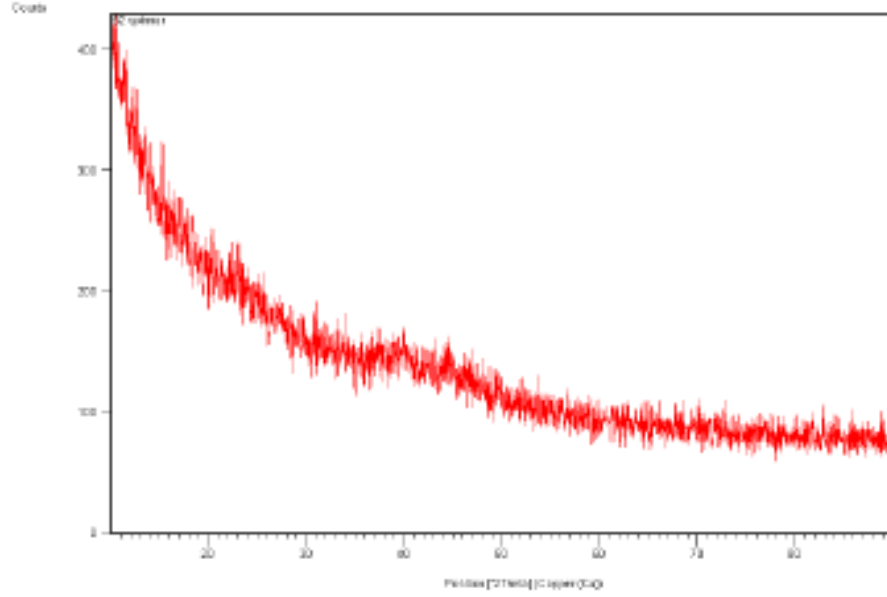
Graflanmış saf ipeğin TG eğrisi incelendiğinde, bozunmanın $349,61^{\circ}\text{C}$ de olduğu görülmüştür. Ve bu sıcaklıktaki ağırlık kaybı % 54,64 olarak ölçülmüştür. Graflanmış ipek-metakrilik asit kopolimerinin TG eğrileri incelendiğinde 3 bozunma basamağı olduğu ve ilk bozunma basamağının daha düşük sıcaklıkta $225,09^{\circ}\text{C}$ olduğu görülmüştür. Aynı zamanda en fazla ağırlık kaybı ilk bozunma sıcaklığında olmuştur.



Şekil IV.28. İpek-Metakrilik Asit Kopolimerinin TG Eğrisi ([EA] = 0.5 M.)

İpek ve İpek-metakrilik asit kopolimerlerinin X-ışını analiz sonuçları incelenmiştir.

İpek-metakrilik asit kopolimerlerinin X-ışını analizleri Şekil IV.29'de görülmektedir. X-ışını analizleri incelendiğinde, ipeğin analizinde görülen piklere (Şekil IV.13.) ipek-etil akrilat kopolimerinde rastlanamamıştır.



Şekil IV.29. İpek-Metakrilik Asit Kopolimerinin X-ışını analizi

İpeğin ve ipek-metakrilik asit kopolimerlerinin SEM fotoğrafları alındı ve karşılaştırıldı.

Şekil IV.30. de MBA çapraz bağlı ipek-metakrilik asit kopolimerlerinin SEM fotoğrafları görülmektedir.

Graftlanma reaksiyonundan sonra ipeğin yüzeyinde değişiklikler olduğu görülmektedir. Reaksiyon gerçekleşirken ipeğin yüzeyinde meydana gelen aktif merkezlere monomer grupları bağlanmaktadır ve bu şekilde polimerizasyon meydana gelmektedir. Polimerik yapının oluşması ile birlikte yüzeyde deformasyonlar meydana geldiği görülmektedir



Şekil IV.230. İpek-metakrilik asit kopolimerinin SEM Fotoğrafi

IV.1.5. İpeğin Başlatıcı Olarak Irg-184 ile UV 'de Graft Kopolimerizasyonu Sonuçları

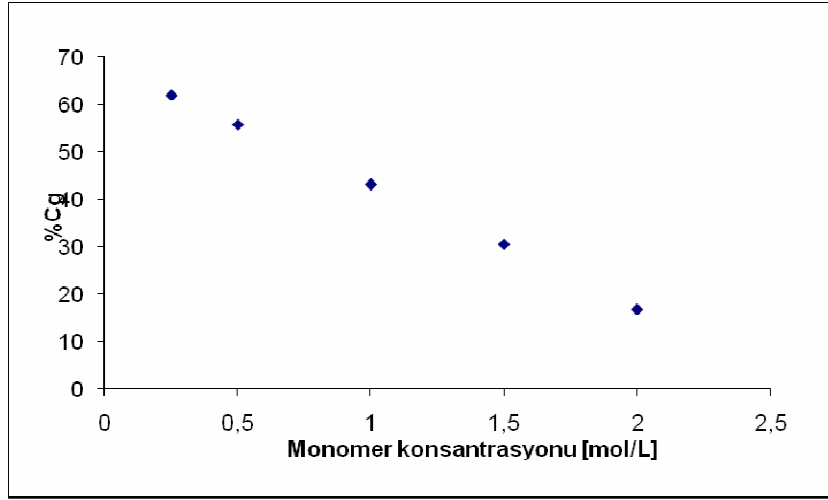
İpeğin UV ile graft kopolimerizasyonu deneylerinde başlatıcı sistemi olarak Irg-184 kullanıldı. Reaksiyonların sonucunda elde edilen kopolimerlerin graftlanma parametreleri Bölüm III. de verilen formül kullanılarak hesaplandı. Oda sıcaklığında çeşitli monomer konsantrasyonlarında (0.25 M - 2 M aralığında) deneyler yapıldı.

Yapılan deneylerin sonuçları Tablo IV.18. de görülmektedir.

Tablo IV.18. İpeğin Irg-184 başlatıcısı ile UV cihazı kullanılarak oda sıcaklığında yapılan deneyler

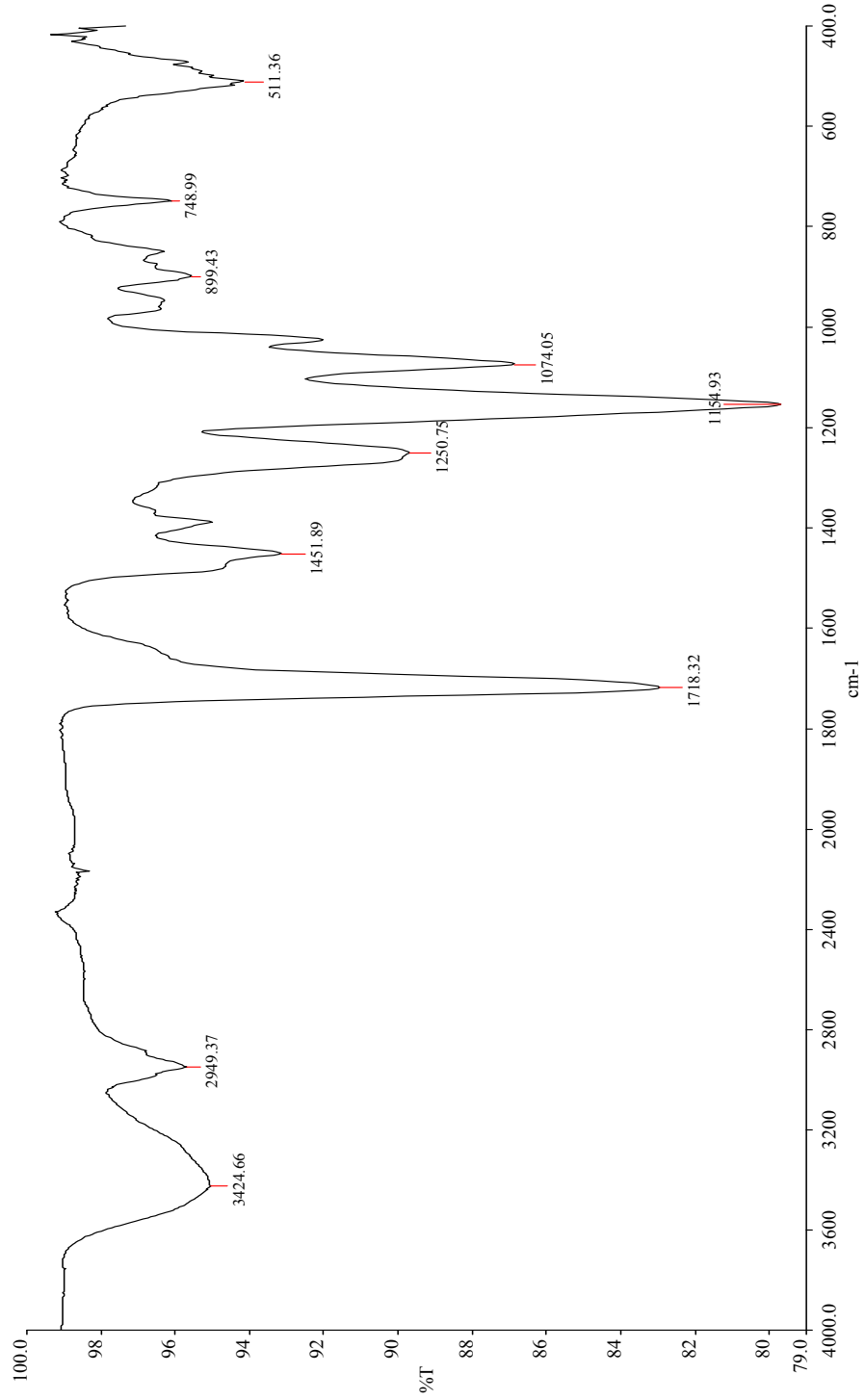
Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	%C _g
D-96	0.25	62.07
D-97	0.5	55.87
D-98	1	43.28
D-95	1.5	30.58
D-100	2	16.92

C_g ye karşı akrilik asit konsantrasyonu grafiğe alındığı zaman Şekil IV.31. de görüldüğü gibi, monomer konsantrasyonu arttıkça, C_g azalmaktadır.



Şekil IV.31. İpeğin UV ile Graft Kopolimerizasyonu Deneğinde Graftlanma Parametrelerinin Konsantrasyonu ile Değişimi (Irg-184 Başlatıcı Sisteminde) (oda sıcaklığında, 25°C)

Bu deneylerde elde edilen graftlanmış ürünlerin FTIR spektrumu alınmış (Şekil IV.32.) ve graftlanmamış ipeğin spektrumu (Şekil IV.3.) ile karşılaştırılmıştır. Kopolimerin FTIR spektrumunda ipeğin FTIR spektrumunda bulunmayan ve graftlanmanın bir kanıtı olarak gösterilen 1718 cm^{-1} 'de akrilik asitten gelen karbonil pikinin (-C=O) bulunduğu belirlendi. Bu özellik graft kopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin ağırlık artışından başka bir kanıttır.



Şekil IV.32. Başlatıcı olarak Irg-184 kullanılarak elde edilen ipek-akrilik asit kopolimerlerinin FTIR Spektrumu

İpeğin UV ile kopolimerlerinin termal özellikleri de incelendi.

İpeğin başlatıcı olarak Irg-184 kullanılarak UV de elde edilen ipek-akrilik asit kopolimerinin TG eğrisi Şekil IV.33. da görülmektedir.

Şekil IV.33., ipeğin TG eğrisi Şekil IV.9. ile karşılaştırıldığında graflanmamış ipeğin bir bozunma piki olduğu, kopolimerlerin ise üç bozunma piki olduğu görülmektedir.

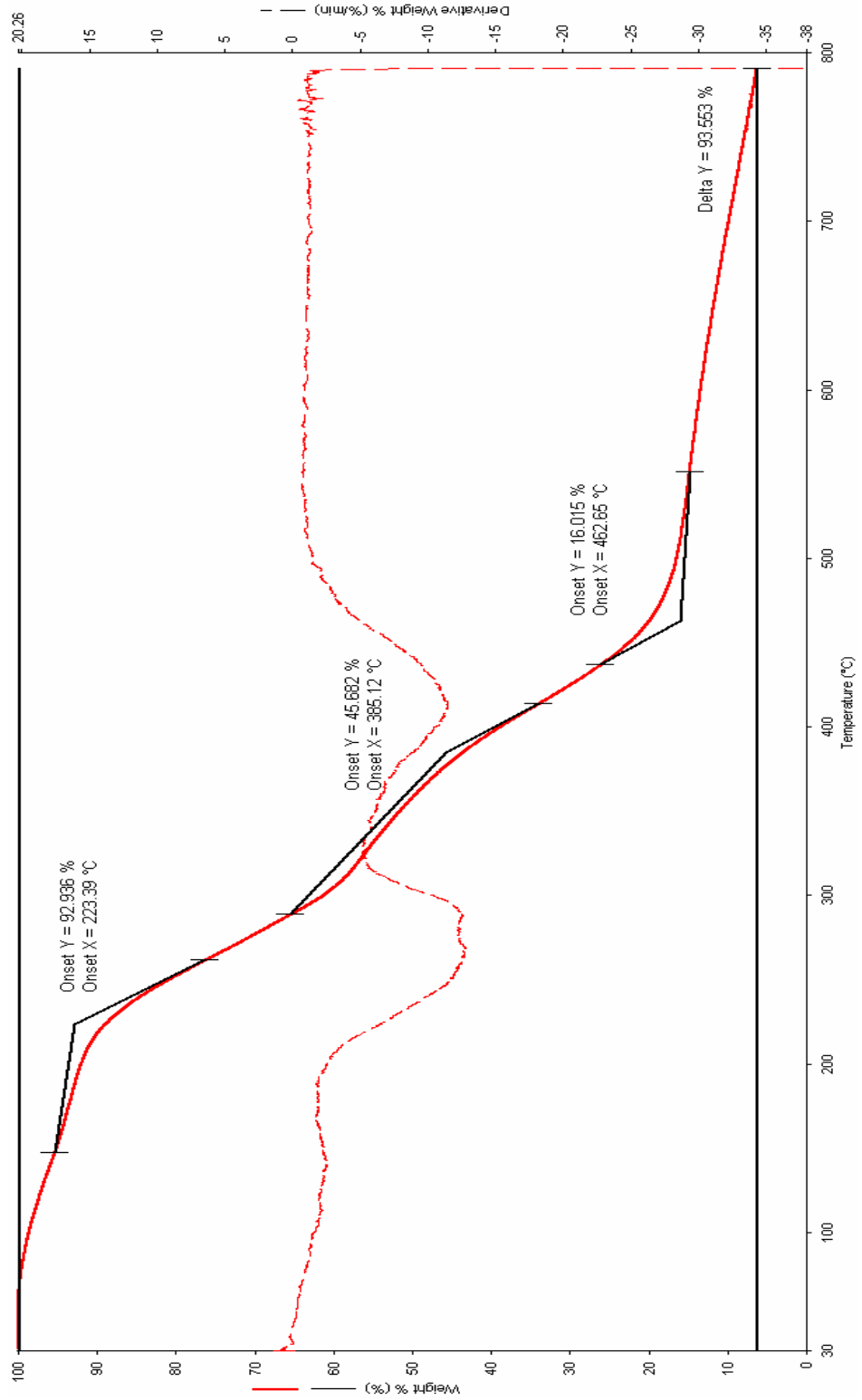
Tablo IV.19 'de ipek ve ipek-akrilik asit kopolimerlerinin bozunma sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo IV.19. İpek ve UV ile İpek-akrilik asit Kopolimerlerinin Bozunma Sıcaklıkları

Deney No	Monomer konsantrasyonu [mol/L]	Bozunma Sıcaklığı (°C)		
İpek	-	349,61	-	-
D-97	0,5	223,39	385,12	462,65

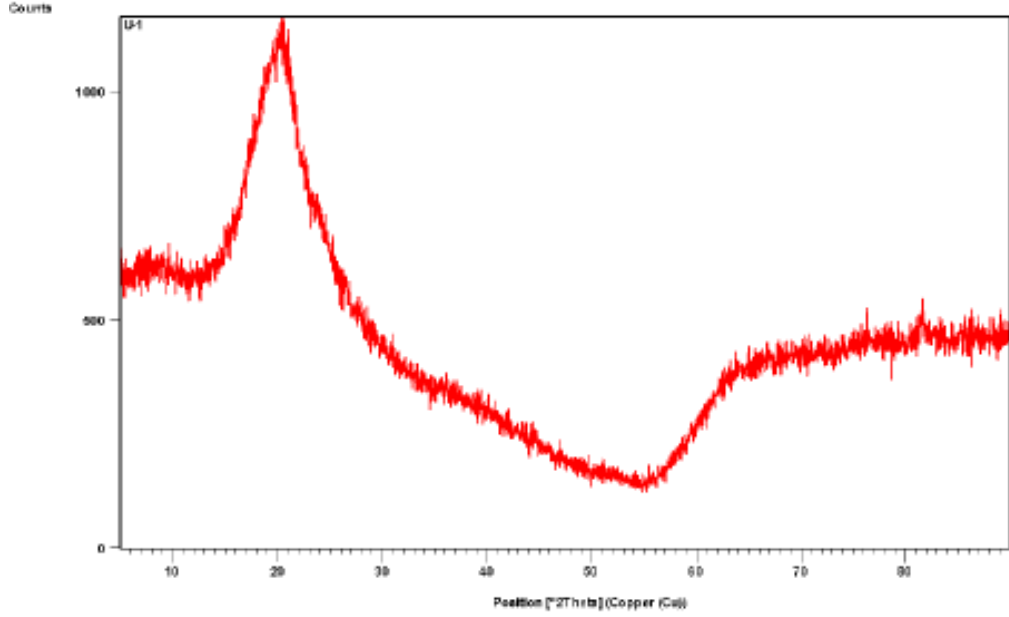
Graftlanmamış ipek (Şekil IV.9.) ve MBA kullanılmış ipek-akrilik asit kopolimerlerinin (Şekil IV.33.) TG eğrileri karşılaştırıldığında, graflanmamış ipeğin bir bozunma piki olduğu, kopolimerlerin ise birden fazla bozunma piki olduğu görülmektedir.

Graftlanmış saf ipeğin TG eğrisi incelendiğinde, bozunmanın 349,61°C de olduğu görülmüştür. Ve bu sıcaklıktaki ağırlık kaybı % 54,64 olarak ölçülmüştür. Graftlanmış ipek-akrilik asit kopolimerinin TG eğrileri incelendiğinde 3 bozunma basamağı olduğu ve ilk bozunma basamağının daha düşük sıcaklıkta 223,39 °C olduğu görülmüştür. Aynı zamanda en fazla ağırlık kaybı ilk bozunma sıcaklığında olmuştur.



Şekil IV.33. İpeğin UV ile Kopolimerinin TG Eğrisi ([AA] = 0.5 M.)

İpek ve İpeğin UV de Irg-184 başlatıcısı ile elde edilen kopolimerlerinin X-ışını analiz sonuçları incelenmiştir. İpeğin akrilik asit ile elde edilen kopolimerlerinin X-ışını analizi Şekil IV.34. görülmektedir. X-ışını analizleri incelendiğinde, ipeğin analizinde görülen piklere ipek-akrilik asit kopolimerinde rastlanamamıştır.

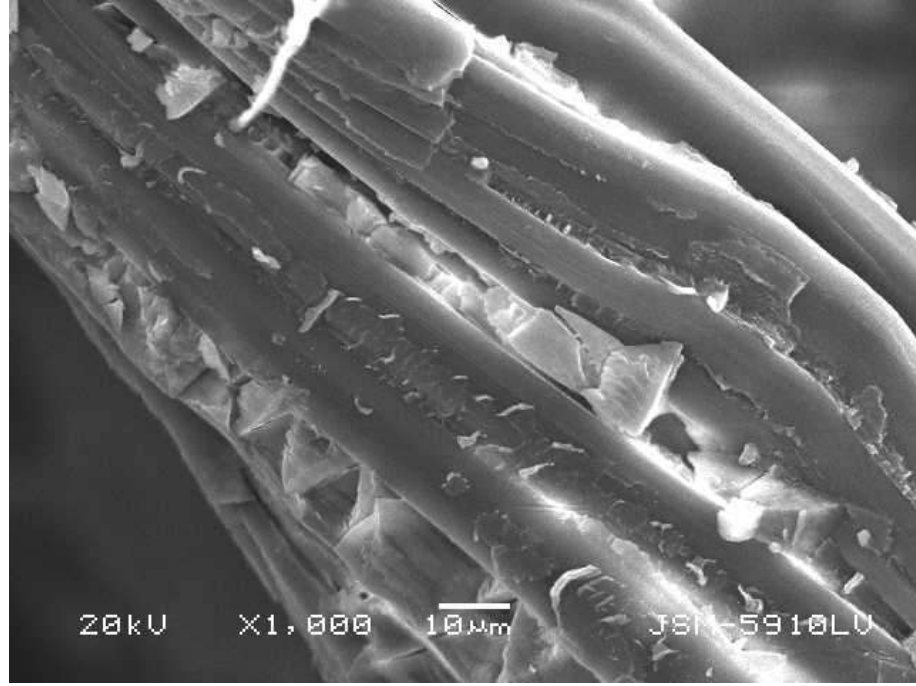


Şekil IV.34. İpeğin UV ile elde edilen Kopolimerinin X-ışını analizi

İpek ve ipeğin UV de akrilik asit ile elde edilen kopolimerlerinin SEM fotoğrafları alındı ve karşılaştırıldı.

Şekil IV.35. da Irg-184 başlatıcısı ile elde edilen ipek-akrilik asit kopolimerlerinin SEM fotoğrafları görülmektedir.

Graftlanma reaksiyonundan sonra ipeğin yüzeyinde değişiklikler olduğu görülmektedir. Reaksiyon gerçekleşirken ipeğin yüzeyinde meydana gelen aktif merkezlere monomer grupları bağlanmaktadır ve bu şekilde polimerizasyon meydana gelmektedir. Polimerik yapının oluşması ile birlikte yüzeyde deformasyonlar meydana geldiği görülmektedir



Şekil IV.35. İpeğin UV ile elde edilen kopolimerinin SEM fotoğrafı

IV.2. SU TUTMA KAPASİTESİ TAYİNİ DENEYLERİ

Graftlanmış örnekler üzerine su tutma kapasitesi tayini deneyleri destile su içinde gerçekleştirildi. Değişik monomer konsantrasyonlarında ipek ile graftlanmış örneklerin su tutma kapasiteleri karşılaştırıldı.

Su tutma deneyleri monomer konsantrasyonuna, monomer türüne, çapraz bağlayıcının varlığına ve zamana karşı incelendi. Tüm ipek örnekleri ile yapılan denemelerde monomer konsantrasyonunun artmasıyla su tutma kapasitesinin azaldığı bulunmuştur.

IV.2.1. Su tutma kapasitesinin monomer konsantrasyonuna bağlı değişimi

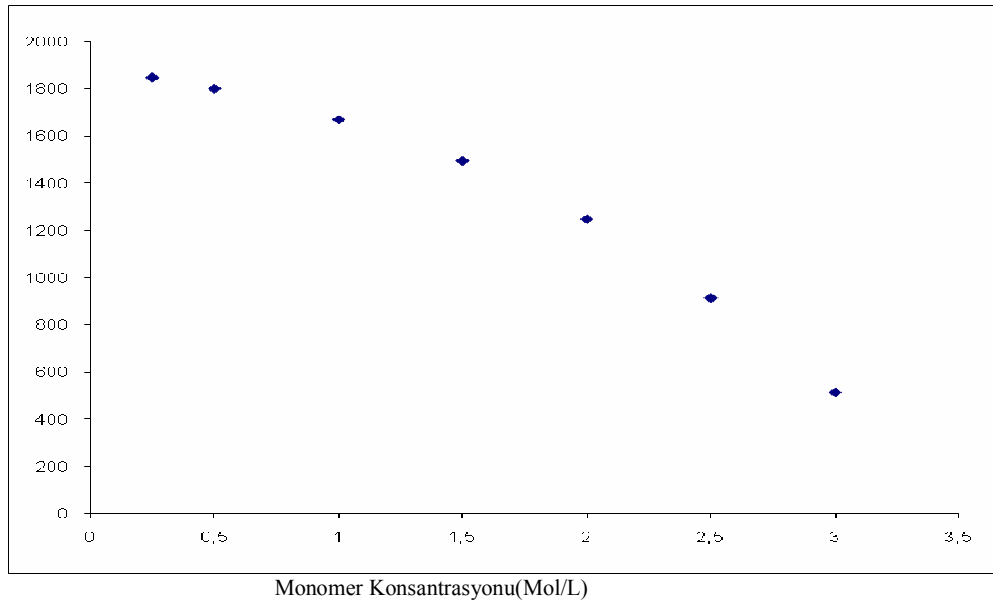
İpek-akrilik asit kopolimerlerinin su tutma deneylerine ait sonuçlar Tablo IV.20. da verilmiştir.

Şekil IV.36.'da görüldüğü gibi monomer konsantrasyonunun artmasıyla su tutma yüzdesi azalmıştır.

Tablo IV.20. Değişik monomer konsantrasyonlarındaki örneklerin su tutma yüzdeleri

Deney No	[AA] (mol/L)	% Su Tutma
84	0,25	1847
85	0,5	1802
23	1	1669
24	1,5	1496
86	2	1246
26	2,5	913
104	3	512

%Su Tutma



Şekil IV.36. Su tutma kapasitesinin monomer konsantrasyonuna bağlı değişimi

IV.2.2. Su tutma kapasitesinin monomer türüne bağlı değişimi

İpek-akrilik asit kopolimerleri ile ipek-etil akrilat kopolimerlerinin su tutma kapasitesinin karşılaştırılması Tablo IV.21. de verilmiştir. İpek-etil akrilat kopolimerinin su tutma yüzdesinin daha az olduğu görülmektedir.

Tablo IV.21. Monomer türüne göre su tutma yüzdeleri

Deney No	Monomer	% Su Tutma
A-86	Akrilik asit (2 M.)	279
E-12	Etil akrilat (2 M.)	162

IV.2.3. Su tutma kapasitesinin zamana bağılı değişimi

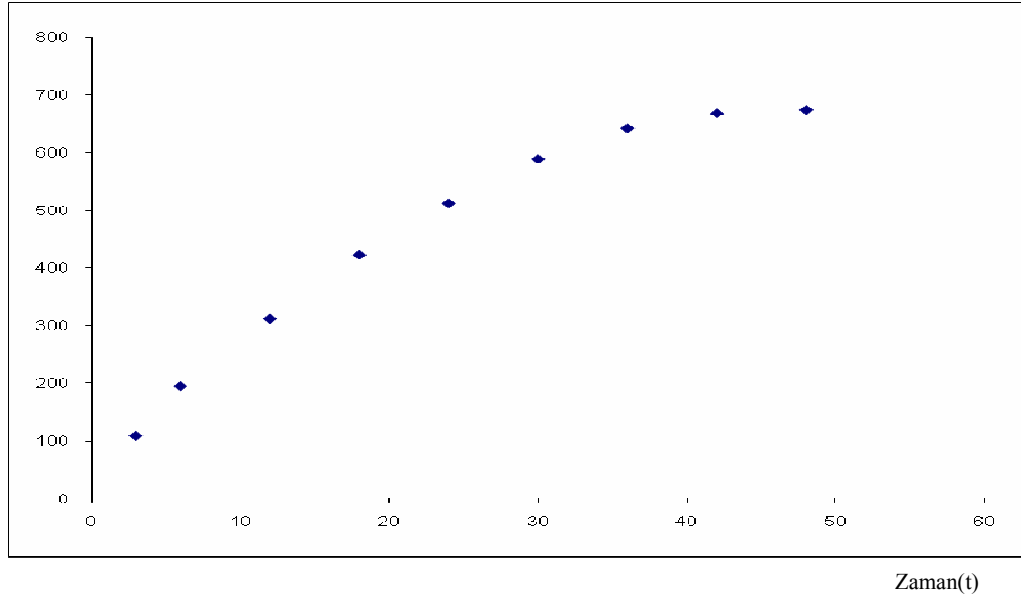
Deneyle, belirli zaman aralıklarında ağırlık ölçülmesi şeklinde yapıldı. Zamanın artmasıyla su tutma kapasitelerinin de arttığı, ancak belirli bir noktadan sonra sabit kaldığı gözlemlendi. Deneyle 18'dan alınan örneğin zaman karşı su tutma kapasitesi Tablo IV.22. de verilmiştir.

Tablo IV.22. Su tutma kapasitesinin zamana bağılı değişim değerleri

Zaman (saat)	% Su Tutma
3	109
6	195
12	312
18	423
24	512
30	589
36	642
42	669
48	674

Şekil IV.37. de görüldüğü gibi su tutma kapasitesi zamanla artmakta ve belli bir süreden sonra sabit kalmaktadır.

%Su Tutma.



Şekil IV.37. Su tutma kapasitesinin zamana bağılı değişimi

Graftlanan ürünlerden alınan bir numune, destile su içine bırakılıp belli bir süre tutulduktan sonra tartıldı. Sonra sıkılarak aynı süre içinde destile su içine bırakıldı. Destile su içine alınan numunenin tartımı başlangıçta su tutan numunenin tartımına eşit bulundu.

Aynı şekilde graftlanan ürünlerden alınan bir numune tartılarak destile su içine bırakılıp belli bir süre tutulduktan sonra tartıldı ve su tutma yüzdesi hesaplandı. Numune tamamen kurutulduktan sonra tekrar tartıldı ve ilk ağırlığında olduğu görüldü. Bu numune için aynı süre içinde su tutma deneyi tekrarlandığında aynı miktarda su tuttuğu gözlemlendi.

IV.2.4. Çapraz bağlayıcının su tutma kapasitesine etkisi

Çapraz bağlı kopolimerler ile çapraz bağlayıcı olmadan elde edilen kopolimerlerin su tutma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Eşit akrilik asit konsantrasyonunda hazırlanan iki kopolimerden MBA çapraz bağlı olan kopolimerin daha düşük su tutma kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Tablo IV.23. de kopolimerlerin 2 saat sonundaki su tutma kapasiteleri verilmiştir.

Tablo IV.23. Çapraz bağlayıcının su tutma kapasitesine etkisi

Deney No	Kopolimer	% Su Tutma
17	İpek – akrilik asit (MBA çapraz bağlı)	47
68	İpek – akrilik asit	73

MBA katılmadan hazırlanan kopolimerlerde su tutma deneylerinde süre arttırıldığında yapı dağılmaya başladığından tartımda zorluk yaşanmıştır. Fakat MBA'lı kopolimerlerde yapıda dağılma gözlenmemiştir. Bu durum çapraz bağlayıcının kopolimere dayanıklılık kattığını göstermektedir.

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

V. 1. İPEĞİN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU DENEYLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Doğal ipek lifleri, kökeni Uzak Doğu (Çin ve Japonya) olan Bombyx mori adı verilen ipek böceğinin salgısıdır. İpek, kullanılan tek doğal kesiksiz elyaftır. Büyük ölçüde yetiştirilen ya da doğada bulunan ipekböceklerinin kozalarından elde edilen doğal, protein kökenli salgı ürünü elyaf olan ipek; tekstil sanayii başta olmak üzere endüstride önemli kullanım alanları olan hayvansal bir lifdir.

İpeğin özelliklerini geliştirme yöntemlerinden biri de graft kopolimerizasyon reaksiyonlarıdır. Bu çalışmada akrilik monomerlerden (etil akrilat, akrilik asit, metakrilik asit) ve metakrilatlardan da (2-etilhekzil metakrilat) kullanılarak ipeğin graft kopolimerizasyonu gerçekleştirildi.

Kopolimerlerin karakterizasyonları (FTIR, SEM, X-ışını, temas açısı) yapıldı ve termal özellikleri (TGA, DSC) incelendi. Bölüm III.'de belirtildiği gibi kopolimerizasyon reaksiyonları farklı reaksiyon ortamlarında ve farklı reaktif ekleme sıraları kullanılarak gerçekleştirildi. Bütün monomerlerde graflanma reaksiyonlarının farklılık gösterdiği görüldü.

Reaksiyonlarda monomer konsantrasyonu, reaktif ekleme sırası ve reaksiyon sıcaklığı gibi şartların etkili olduğu ve bu parametrelerin graflanma verimini önemli ölçüde etkilediği tez çalışması sırasında gerçekleştirilen deneyler ile anlaşıldı.

Reaksiyonlarda farklı üç tip başlatıcı sistemi kullanıldı. Bunlar, redoks başlatıcısı olan (SAN), termal bir başlatıcı sistemi olan (ACVA) ve fotobaşlatıcı olan IRG-184 tür. Akrilik asitin monomer olarak kullanıldığı graflanma reaksiyonlarında farklı üç başlatıcı sistemi kullanılarak başlatıcı sisteminin graflanma parametrelerine ve termal özelliklere etkisi araştırıldı.

İpek ile yapılan ipek-2-etilhekzil metakrilat kopolimerleri SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edildi. 0.5, 1 ve 1.5 M monomer konsantrasyonlarında çalışıldı. Düşük graflanma verimi gözlemlendi.

V.1.1. İpeğin Akrilik Asit İle Graft Kopolimerizasyonu DeneYlerinin Değerlendirilmesi

Bilindiği gibi doğal polimerlerin graftlama yoluyla kimyasal modifikasyonu son yıllarda oldukęa büyük bir ilgi grmstr. Vinil monomerlerin kapsamlı ęeřitleri sayesinde doğal liflerin özelliklerinde önemli modifikasyonların ortaya konması için graftlama bugün muhtemel etkili bir metod olmuştur.

Nrusinha P, ve arkadaşları [78], Ce (4)- sükroz redoks sistemi ile ipek lifleri üzerine metil metakrilatın graft kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Doğal lifler üzerine vinil graft kopolimerizasyonu genellikle serbest radikal başlama mekanizması yoluyla başarılmıştır. Birinci basamak muhtemelen hidrojenin ayrılmasından dolayı lif molekülünün iskeletindeki serbest radikal bölgelerinin oluşumunu içerir. Bu yüksek enerji radyasyonu redoks sistemlerinin kullanılması gibi birkaç yolla gerçekleştirilebilir. Ayrıca serbest radikaller seryum iyonları gibi kuvvetli yükseltgenlerin kullanımı ile de retiler. Son yıllarda selülozik ve diğer tekstil materyallerindeki (ipek ve yn) vinil monomerlerin graft kopolimerizasyonun başlatıcısı olarak Ce⁴⁺ iyonları kullanımı diğer bilinen demir-hidrojen peroksit ve tiosülfat- persülfat redoks sistemleri ile karşılaştırıldığında onun yüksek graftlama verim değerinde bir artış olmuştur. İşte Nrusinha ve arkadaşları bu çalışmada daha yüksek graftlama verimi elde etmek amacıyla çeşitli doğal lifler zerine Ce (IV), permanganat ve diğerleri gibi katalistlerin ve glukoz, sükroz ve diğerleri gibi karbohidratların yardımcı katalist olarak kullanıldığı vinil graft polimerizasyonunu incelemişlerdir. Ce (IV)- Sükroz redoks sistemi kullanarak ipek lifleri üzerine metil metakrilat' ın graft kopolimerizasyonu çalışmalarının sonuçları ile bir yöntem oluşturulmaya çalışılmıştır.

Bizim alışmamızda ipek-akrilik asit kopolimerleri  başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilmiştir. SAN başlatıcı sistemi ile 0.5 M - 2,5 M akrilik asit konsantrasyon aralığında reaksiyonlar gerçekleştirildi. Seryum(IV) ile yapılan reaksiyon şartları çok sayıda n deneme ile belirlendiğinden burada değiştirilen parametre monomer konsantrasyonudur. Geniş bir aralıktaki değiştirilen monomer konsantrasyonunun, graft verimi üzerindeki etkisi, graftlama verimi ile belirlendi. Buna göre, graft veriminin monomer konsantrasyonu ile önce arttığı sonra 1.0 M konsantrasyonunda bir azalma gösterdiği bulundu. Literatürde monomer konsantrasyonunun graft verimi üzerine etkisini Rajani, K. ve arkadaşları [52] yaptıkları çalışmayla ortaya koymuşlar ve graftlama verimi 0.85 M byklğindeki

monomer konsantrasyonunun artmasıyla anlamlı bir şekilde artmış sonrasında ise düştüğünü görmüşlerdir. O halde sonuç olarak diyebiliriz ki; monomer konsantrasyonu, reaksiyonun verimi açısından önemli bir parametredir. Monomer konsantrasyonu arttıkça, aktif merkezlerle reaksiyona girme olasılığı artar, böylece verim artar. Ancak bir süre sonra artan monomer konsantrasyonu ile homopolimer oluşumu da artabilir. Bu homopolimer zincirleri birbirine bağlanarak sonlanabilir. Bunun sonucu olarak da graft verimi düşebilir.

İpek akrilik asit kopolimerleri çapraz bağlayıcı kullanılmadan gerçekleştirdiği gibi çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılarak da elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılarak elde edilen kopolimerlerin graftlanma verimlerinin belirli bir akrilik asit konsantrasyonuna kadar arttığı, bu noktadan sonra graftlanma veriminin azalmaya başladığı bulunmuştur. Bu konsantrasyonun 45 °C 'da gerçekleşen reaksiyon için 1,5 M; 60°C 'da gerçekleşen reaksiyon için de yine 1.5 M olduğu gözlemlendi. Ayrıca yapılan çalışmalarda, çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılarak elde edilen kopolimerlerin graft verimi, çapraz bağlayıcı kullanılmadan elde edilen kopolimerlerin graft veriminden daha yüksek olduğu görülmüştür. Chen GQ ve arkadaşları [71], yaptıkları çalışmalarda, ipek lifleri ile PEGDMA arasındaki kopolimerlere çapraz bağlanma uygulandığında ipek liflerindeki makromoleküler hareketi sınırlandırdığı sonucuna ulaşmışlardır. Sıcaklığın graft verimine etkisini araştırmak üzere 2 farklı sıcaklıkla çalışılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. 60°C'de yapılan deneyler sonucunda elde edilen kopolimerlerin graft verimi (% 85,07), 45 °C'de yapılan deneyler sonucunda elde edilen kopolimerlerin graft veriminden (% 61,08) daha yüksek olduğu görülmüştür. İpek ile yapılan graft kopolimerleşme çalışmaları da göstermiştir ki; graft verimi sıcaklığa bağlı olup sıcaklığın artmasıyla graftlama artmaktadır [52].

Elde edilen kopolimerlerin karakterizasyonları yapıldı. Kopolimerlerin FTIR spektrumları alınarak ipeğin spektrumu ile karşılaştırıldı ve monomeren kaynaklanan (-C=O) karbonil pikinin kopolimerin spektrumunda yer aldığı görüldü.

Ayrıca ipek-akrilik asit kopolimerlerinin FTIR spektrumu Aldrich IR atlasında bulunan poli akrilik asidin FTIR spektrumu ile karşılaştırılmış ve elde ettiğimiz kopolimerde homopolimerin bulunmadığı ispatlanmıştır [132].

Sıcaklığın graft verimine etkisini araştırmak üzere 2 farklı sıcaklıkla konsantrasyonlarında hazırlanan kopolimerlerinin termogramları incelemişler ve yün bir bozunma basamağı gösterirken kopolimerlerin birden fazla bozunma basamağı

gösterdiğini bulmuşlar. Termal olarak ilk bozunma basamaklarının sıcaklıkları yünden düşük sonraki basamağın ise daha yüksek olduğu belirlemişler. Monomer konsantrasyonunun artması ile yün-akrilik asit kopolimerlerinin ara bozunma sıcaklığının daha yüksek bir sıcaklığa kaydığı bulundu.

Bizim çalışmalarımızda ipeğin, akrilik asit ile hazırlanan kopolimerlerinin termogramları incelendi. İpek bir bozunma basamağı gösterirken kopolimerlerin birden fazla bozunma basamağı gösterdiği bulundu. Termal olarak ilk bozunma basamaklarının sıcaklıkları ipekten düşük sonraki basamağın ise daha yüksek olduğu görülmüştür. TG de ele edilen bozunma sıcaklıkları yukarıda verilen literatürdeki diğer çalışmalara yakın değerlerdir.[72].

Literatürdeki bazı çalışmalar göstermiştir ki; akrilatlar genel olarak termal dayanıklılığı artırmaktadır [133]. Ancak kesinlikle unutulmamalıdır ki; termal dayanıklılığı monomerin türü yanında reaksiyon şartları ve kullanılan elyaf türü de (ipek, yün, pamuk ya da selüloz olması) etkilemektedir. Yaptığımız çalışma sonucunda akrilik asitin ipek ile yaptığı kopolimerlerin termal dayanıklılığının tam olarak arttığı söylenemez. Her ne kadar oluşan graft kopolimerler ipeğin bozunma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda bozunma gösterse de, yapının ilk bozunma sıcaklığı ipeğin bozunmasından daha düşük sıcaklıklarda olduğu görülmüştür. Bu da bize beta heliks yapının % 100 graft kopolimerleşmesinden daha ziyade bir bölümünün kopolimerleştiği sonucunu ortaya koymaktadır [134].

İpeğin ve ipek-akrilik asit kopolimerlerinin DSC eğrileri karşılaştırıldığında; ipekte yüksek sıcaklıklara kadar herhangi bir değişime rastlanmazken, ipek-akrilik asit kopolimerinde 170 °C civarındaki değişimin T_g olduğu ve bununda akrilik asidin ipekteki hidrojen bağlarını koparmasıyla oluştuğu şeklinde yorumlandı [134]. Daha önce aynı laboratuvarında çalışma yapan Özpınar ve Fırat[100], ipeğin yapısına çok benzeyen yün ile akrilik asitin graft kopolimerizasyonunu incelemişler ve deneyler sonucunda benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

İpek ve ipek-akrilik asit kopolimerlerinin X-ışını analizleri incelendiğinde, ipeğin analizinde görülen piklere ipek-akrilik asit kopolimerinde rastlanmamıştır. Bunun sebebi; ipekteki kristalin yapının bozularak amorf hale dönüşmesi olarak yorumlanmıştır[135].

Ayrıca literatürdeki bir başka çalışmada, Tsukada ve arkadaşları [79], metakrilonitril (MAN) ile graftlanmış ipek liflerinin fiziksel özelliklerindeki değişimler ağırlık artışının bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. X-ışını saçınım

eğrilerinden değerlendirilmiş kristal alandaki ipek fibroin halkalarının moleküler yönelmesi anlamlı bir şekilde değişmemiş olup MAN polimerinin kristal değil de amorf alana bağlanmayı tercih ettiği anlamına gelen ağırlık artışı olduğu sonucuna varmışlardır.

Kopolimerlerin yapısındaki değişimleri incelemek amacıyla SEM görüntüleri incelendi. İpek-akrilik asit kopolimerlerinin yüzeyinin yapısının ipeğe göre değiştiği gözlemlendi. Reaksiyon oluşurken ipeğin yüzeyinde meydana gelen aktif merkezlere monomer grupları bağlanmaktadır ve bu şekilde polimerizasyon meydana gelmektedir. Polimerik yapının oluşması ile birlikte yüzeyde deformasyonlar meydana geldiği görülmektedir.

Farklı monomerlerle elde edilen kopolimerlerin yüzey görüntülerinin birbirlerinden belirgin olarak farklı olduğu SEM görüntülerinden bulunmuştur. Ayrıca graft verimi düştükçe ipeğin yüzeyindeki değişimin daha az olduğu gözlemlendi. Yani kopolimerizasyon veriminin etkisi SEM görüntüleri ile de ortaya çıkmıştır.

Literatür incelendiğinde, Song Y ve arkadaşları [91], başlatıcı olarak seryum amonyum nitrat kullanarak ipek ile metil metakrilat'ın graft kopolimerleri sulu ortamda azot atmosferi altında sentezlemişlerdir. SEM görüntüleri incelendiğinde, graflanmış polimerin yüzey morfolojisinin graflanmamış polimerden daha pürüzlü olduğunu göstermişlerdir.

İpek-akrilik asit kopolimerlerinde başlatıcı olarak SAN kullanıldığında, ACVA'nın başlatıcı olarak kullanıldığı reaksiyonlara göre daha yüksek graflanma verimleri elde edildi. SAN'ın kullanıldığı reaksiyonlarda monomer konsantrasyonunun artmasıyla birlikte graflanma verimi de artmakta, 1 M akrilik asit konsantrasyonunda bir maksimuma ulaşmış daha sonra da azalmaktadır. ACVA'nın kullanıldığı reaksiyonlarda ise monomer konsantrasyonunun artmasıyla birlikte graflanma verimi de artmakta, 0,50 M akrilik asit konsantrasyonunda bir maksimuma ulaşmış daha sonra da azalmaktadır. Monomer konsantrasyonunun ve başlatıcı sistemlerinin reaksiyonun verimini değiştirdiği bulundu.

İpek-akrilik asit kopolimerizasyonunda SAN ve ACVA başlatıcı sistemlerinden başka, bir de Irg-184 başlatıcı sistemi ile UV de graft kopolimerizasyonu deneyleri literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir. Geniş bir aralıkta değiştirilen monomer konsantrasyonunun graft verimi üzerindeki etkisi, graflama verimi ile belirlendi. Buna göre, graft veriminin monomer konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı bulundu.

Elde edilen kopolimerlerin karakterizasyonları yapıldı. Kopolimerlerin FTIR spektrumları alınarak ipeğin spektrumu ile karşılaştırıldı ve monomeren kaynaklanan (-C=O) karbonil pikinin kopolimerin spektrumunda yer aldığı görüldü.

İpeğin, 0,50 M akrilik asit konsantrasyonunda hazırlanan kopolimerlerinin termogramı incelendi. İpek bir bozunma basamağı gösterirken kopolimerin birden fazla bozunma basamağı gösterdiği bulundu. İpekteki ilk bozunma sıcaklığının daha yüksek değere kaydığı ve bozunma basamaklarının sıcaklıklarının ipekten daha yüksek olduğu belirlendi.

Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda, akrilik asitin Irg-184 başlatıcı sistemi kullanılarak ipek ile yaptığı kopolimerlerin termal dayanıklılığı, SAN başlatıcı sistemi kullanılarak yapılan ipek-akrilik asit kopolimerlerinden daha fazla olduğu görülmektedir. Irg-184 başlatıcı sistemi kullanılarak hazırlanan kopolimerin TG de elde edilen ilk bozunma sıcaklığı (223,39 °C), SAN başlatıcı sistemi ile hazırlanan ipek-akrilik asit kopolimerlerinin TG de elde edilen ilk bozunma sıcaklığından (170,83 °C) çok yüksektir.

Kopolimerlerin yapısındaki değişimleri incelemek amacıyla SEM görüntüleri incelendi. İpek-akrilik asit kopolimerlerinin yüzeyinin yapısının ipeğe göre değiştiği gözlemlendi. Polimerik yapının oluşması ile birlikte yüzeyde deformasyonlar meydana geldiği görülmektedir.

İpek, İpek-akrilik kopolimerlerinin yüzeyine su damlatılarak temas açıları ölçülmüştür.

Temas açıları: İpek > İpek-Akrilik Asit olarak ölçülmüştür.

Ayrıca çapraz bağlayıcı kullanılmadan ve MBA çapraz bağlayıcı kullanılarak ipek-akrilik asit kopolimerlerinin yüzeyine su damlatılarak temas açıları ölçülmüştür.

Temas açıları: İpek-Akrilik Asit > İpek-Akrilik Asit (MBA lı)

Açının küçülmesi hidrofilik özelliğin arttığına ispatıdır. Literatürde bu konu ile ilgili çalışmaya pek rastlanmamış olup 1-2 çalışma ile sınırlıdır. Pimanpang S ve arkadaşları [60], temas açısı testi ile ipek polimerlerinin yüzey pürüzlülüğünün ve yüzey kimyasının etkilerini araştırmışlar. İpekteki ilerleme (θ_a) ve çekilme (θ_r) temas açıları H₂SO₄ ile işlem gördükten sonra etkileyici bir şekilde sırasıyla $\theta_a: 70 \pm 3^\circ$ ve $\theta_r: 63 \pm 2^\circ$ den $\theta_a: 37 \pm 2^\circ$ ve $\theta_r: 34 \pm 3^\circ$ ye azaldığını ortaya koymuşlardır.

V.1.2 İpeğin Etil Akrilat İle Graft Kopolimerizasyonu Deneylelerinin Değerlendirilmesi

İpek-etil akrilat kopolimerleri SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edildi. Reaksiyonlar 0.25 M - 2 M etil akrilat konsantrasyon aralığında reaksiyonlar gerçekleştirildi. Seryum(IV) ile yapılan reaksiyon şartları çok sayıda ön deneme ile belirlendiğinden değiştirilen parametre monomer konsantrasyonudur. Geniş bir aralıkta değiştirilen monomer konsantrasyonunun graft verimi üzerindeki etkisi, graflama verimi ile belirlendi. Buna göre, graft veriminin monomer konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı bulundu.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde etil akrilatla ipeğin kopolimerizasyonuna rastlanmamış olup çoğunlukla yapılan çalışmalar, ipek-metil metakrilat kopolimerizasyonu çalışmalarıdır. Yaptığımız çalışma ile benzerlik gösteren çalışma, Mohanta ve arkadaşlarının [37], yaptıkları çalışmadır. İpek lifleri üzerine metil metakrilatın graft kopolimerizasyonunu başlatmak için Ce^{4+} iyonu ile araştırma yapmışlardır. Graflamanın içeriği değişik Ce (IV) ve monomer konsantrasyonları olmakla beraber ipeğin doğasının da etkin olduğunu gözlemlemişlerdir. Graflama verimi monomer konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı sonucuna ulaşmışlardır. Graflama veriminin ipeğin önceki kimyasal modifikasyonunu dikkate değer bir şekilde etkilediği görülmüştür. Yukarıda da ifade edildiği gibi, monomer konsantrasyonu reaksiyonun verimi açısından önemli bir parametredir.

Elde edilen kopolimerlerin karakterizasyonları yapıldı. Kopolimerlerin FTIR spektrumları alınarak ipeğin spektrumu ile karşılaştırıldı ve monomerden kaynaklanan (-C=O) karbonil pikinin kopolimerin spektrumunda yer aldığı görüldü.

Ayrıca ipek-etil akrilat kopolimerlerinin FTIR spektrumu Aldrich IR atlasında bulunan poli etil akrilatın FTIR spektrumu ile karşılaştırılmış ve elde ettiğimiz kopolimerde homopolimerin bulunmadığı ispatlanmıştır [132].

Farklı sıcaklıklarda çapraz bağlayıcı olmadan ve çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılarak elde edilen kopolimerlerin graflanma verimlerinin etil akrilat konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı bulundu.

İpeğin, 0,50 M etil akrilat konsantrasyonunda hazırlanan kopolimerlerinin termogramı incelendi. İpek bir bozunma basamağı gösterirken kopolimerin birden fazla bozunma basamağı gösterdiği bulundu. İpektaki ilk bozunma sıcaklığının daha yüksek değere kaydığı ve bozunma basamaklarının sıcaklıklarının ipektan daha

yüksek olduğu belirlendi. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki bazı çalışmalarla benzerlik göstermektedir [72].

Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda, etil akrilatın ipek ile yaptığı kopolimerlerin termal dayanıklılığı ipek-akrilik asit kopolimerlerinden daha fazla olduğu görülmektedir. İpek-etil akrilat kopolimerin TG de elde edilen ilk bozunma sıcaklığı (292,09 °C), ipek-akrilik asit kopolimerlerinin TG de elde edilen ilk bozunma sıcaklığından (170,83 °C) çok yüksektir.

Her ne kadar oluşan graft kopolimerler ipeğin bozunma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda bozunma gösterse de, yapının ilk bozunma sıcaklığı ipeğin bozunmasından daha düşük sıcaklıklarda olduğu görülmüştür. Bu da bize beta helezon yapının % 100 graft kopolimerleşmesinden daha ziyade bir bölümünün kopolimerleştiği sonucunu ortaya koymaktadır [134].

İpek ve İpek-etil akrilat kopolimerlerinin DSC eğrileri incelenmiştir. Saf ipekte görülmeyen fakat kopolimerde 398 °C de görülen bozunma piki termal dayanıklılığının arttığını ortaya koymaktadır. Literatürde bununla ilgili çalışma olmadığından karşılaştırma yapılamamıştır.

İpek ve ipek-etil akrilat kopolimerlerinin X-ışını analizleri incelendiğinde, ipeğin analizinde görülen piklere ipek-etil akrilat kopolimerinde rastlanmamıştır. Nedeni; ipekteki kristalin yapının bozularak amorf hale dönüşmesi olarak yorumlanmıştır [135].

İpek-etil akrilat kopolimerinin SEM görüntüsü, saf ipeğin SEM görüntüsü ile karşılaştırıldı ve kopolimerin SEM görüntüsünde farklılık gözlemlendi. Graft kopolimerizasyon reaksiyonu sırasında monomerin ipek üzerinde oluşan aktif merkezlere bağlanması ile polimerizasyon gerçekleşmekte ve yüzeyde deformasyona neden olmaktadır. Yüzeyin tümünde bu etki polimerleşmenin homojen bir şekilde olmaması nedeni ile tam olarak görülmemektedir.

Literatürdeki çalışmalarda da [91], yaptığımız çalışmalarla aynı paralellikte, graft kopolimerler SEM ile karakterize edilmiş ve SEM görüntülerinde grafitlanmış polimerlerin yüzey morfolojisinin grafitlanmamış elyafa göre daha pürüzlü olduğunu göstermişlerdir.

İpek-etil akrilat kopolimerlerinin yüzeyine su damlatılarak temas açıları ölçülmüştür.

Temas açıları: ipek > ipek-etil akrilat olarak ölçülmüştür.

Açının küçülmesi hidrofilik özelliğin arttığının ispatıdır. Literatürde bu konu ile ilgili çalışma sayısı yok denecek kadar azdır [75]. Yapılan çalışmalarda da etil akrilat kullanılmamıştır. Bundan dolayıdır ki, çalışmalarımızın literatüre katkı sağlayacağını düşünmekteyiz.

Temas açısı testi ayrıca, İpek, İpek-akrilik asit ve İpek-etil akrilat kopolimerlerinin yüzeyine su damlatılarak uygulanmıştır. Temas açıları karşılaştırılması şu şekildedir:

Temas açıları: İpek > ipek-etil akrilat > ipek-akrilik asit

Açının küçülmesi hidrofilik özelliğin arttığının ispatıdır. Su tutma deneyleri sonucunda da ipek-akrilik asit kopolimerinin ipek-etil akrilat kopolimerine göre daha hidrofilik karakterde olduğu görülmüştür. Bu sonuç Temas açısı testinden elde edilen sonucu desteklemektedir.

Sonuç olarak literatürde bu yönde az sayıda çalışma bulunmaktadır. Hatta farklı monomer türleri ile ipeğin oluşturduğu kopolimerlerle ilgili çalışma bulunmamaktadır. Çalışmanın bu anlamda literatüre katkıda bulunacağını düşünmekteyiz.

V.1.3. İpeğin Metakrilik Asit ile Graft kopolimerizasyonu Deneylerinin Değerlendirilmesi

İpek-metakrilik asit kopolimerleri SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilmiştir. SAN başlatıcı sistemi ile 0.5 M - 2,5 M akrilik asit konsantrasyon aralığında reaksiyonlar gerçekleştirildi. Seryum(IV) ile yapılan reaksiyon şartları çok sayıda ön deneme ile belirlendiğinden burada değiştirilen parametre monomer konsantrasyonudur. Geniş bir aralıkta değiştirilen monomer konsantrasyonunun, graft verimi üzerindeki etkisi, graftlama verimi ile belirlendi. 0.5- 2,5 M metakrilik asit konsantrasyon aralığında reaksiyonlar gerçekleştirildi. 60 °C 'da elde edilen kopolimerlerin graftlanma verimlerinin 1.0 M metakrilik asit konsantrasyonuna kadar arttığı, bu noktadan sonra graftlanma veriminin azalmaya başladığı bulundu.

Monomer konsantrasyonunun graft verimi üzerine etkisini daha önceki çalışmalar da göstermiştir ki; monomer konsantrasyonu, reaksiyonun verimi açısından oldukça önemli bir parametredir [52].

İpek elyafı ile yapılan ipek-metakrilik asit kopolimerleri SAN başlatıcı sistemi kullanılarak elde edildi. Elde edilen kopolimerlerin karakterizasyonları yapıldı. Kopolimerlerin FTIR spektrumları alınarak ipeğin spektrumu ile karşılaştırıldı ve

monomerden kaynaklanan (-C=O) karbonil pikinin kopolimerin spektrumunda yer aldığı görüldü. Aldrich IR atlasında bulunan poli metakrilik asidin FTIR spektrumu ile karşılaştırılmış ve elde ettiğimiz kopolimerde homopolimerin bulunmadığı ispatlanmıştır [132].

İpeğin, 1,0 M metakrilik asit konsantrasyonunda hazırlanan kopolimerlerinin termogramı incelendi. İpek bir bozunma basamağı gösterirken kopolimerin birden fazla bozunma basamağı gösterdiği bulundu. İpektaki ilk bozunma sıcaklığının daha yüksek değere kaydığı ve bozunma basamaklarının sıcaklıklarının ipektan daha yüksek olduğu belirlendi.

Her ne kadar oluşan graft kopolimerler ipeğin bozunma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda bozunma gösterse de, yapının ilk bozunma sıcaklığı ipeğin bozunmasından daha düşük sıcaklıklarda olduğu görülmüştür. Bu da bize beta heliks yapının % 100 graft kopolimerleşmesinden daha ziyade bir bölümünün kopolimerleştiği sonucunu ortaya koymaktadır [134].

Yaptığımız çalışma sonucunda metakrilik asitin ipek ile yaptığı kopolimerlerin termal dayanıklılığı ipek-akrilik asit kopolimerlerinden daha fazla olduğu görülmektedir. İpek-metakrilik asitin kopolimerin TG de elde edilen ilk bozunma sıcaklığı (225,09 °C), ipek-akrilik asit kopolimerlerinin TG de elde edilen ilk bozunma sıcaklığından (170,83 °C) çok yüksektir.

İpek ve ipek-metakrilik asit kopolimerlerinin X-ışını analizleri incelendiğinde, ipeğin analizinde görülen piklere ipek-metakrilik asit kopolimerinde rastlanmamıştır. Bunun sebebi; ipektaki kristalin yapının bozularak amorf hale dönüşmesi ve amorf yapının artması şeklinde yorumlanmıştır [135].

İpek-metakrilik asit kopolimerinin SEM görüntüsü, saf ipeğin SEM görüntüsü ile karşılaştırıldı ve kopolimerin SEM görüntüsünde farklılık gözlemlendi. Graft kopolimerizasyon reaksiyonu sırasında monomerin ipek üzerinde oluşan aktif merkezlere bağlanması ile polimerizasyon gerçekleşmekte ve yüzeyde deformasyona neden olmaktadır. Yüzeyin tümünde bu etki polimerleşmenin homojen bir şekilde olmaması nedeni ile tam olarak görülmemektedir.

Literatürdeki çalışmalarda da [91], yaptığımız çalışmalarla aynı paralellikte olup, graft kopolimerler SEM ile karakterize edilmiş ve SEM görüntülerinde graftlanmış polimerlerin yüzey morfolojisinin graftlanmamış elyafa göre daha pürüzlü olduğunu göstermişlerdir.

V. 2. SU TUTMA DENEYLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Literatürde [137,138] , özellikle son yıllarda su adsorban polimerler ya da hidrojelcer konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Bunların çok değişik kullanım yerleri olup, yeni kullanım alanları oluşturulmaktadır.

Bu tür polimerlerin su tutma deneyleri destile su dışında, pekçok değişik çözelti içerisinde (tuz, üre çözeltileri, fizyolojik sıvılar, sentetik kan v.b.) yapılmaktadır. Bizim çalışmalarımızda destile su kullanıldı.

Su tutma kapasitesini denediğimiz örneklerin birçoğunda, monomer konsantrasyonunun artmasıyla su tutma kapasitesinin azaldığını bulduk.

Literatürdeki çalışmalardan R. Ojah ve arkadaşları [89], yaptıkları deneyler sonunda elde edilen graflanmış ve graflanmamış ipeklerin su alkoyma değerlerinden anlaşılmıştır ki; graflanmış polimerlerin su tutma kapasitesi graflanmamış ipektten daha fazladır. Graflanma ile hidrofilik özellik artmaktadır. Ayrıca Das A. Ve arkadaşları da [51] yaptıkları çalışma sonunda, graflama yüzdesinin artması ile su tutma kapasitesinde azalma olduğunu göstermişler.

Graflanılan ürünlerden alınan numuneler, su tutma kapasiteleri ölçüldükten sonra sıkıştırılarak absorbladıkları suyu geri bırakmaları sağlanmış ve tekrar destile su içerisine bırakıldıklarında aynı süre içinde eşit miktarda su tuttukları bulunmuştur.

Aynı şekilde graflanılan ürünlerden alınan numuneler tartılarak destile su içerisine bırakılıp belli bir süre tutulduktan sonra su tutma yüzdeleri hesaplandı ve numune tamamen kurutulduktan sonra tekrar tartıldı. Numunenin ilk ağırlığında olduğu görüldü. Bu numune için aynı süre içinde su tutma deneyi tekrarlandığında aynı miktarda su tuttuğu ve polimerin dağılmayarak yapıyı koruduğu gözlemlendi.

Çapraz bağlı kopolimerler ile çapraz bağlayıcı olmadan elde edilen kopolimerlerin su tutma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Eşit akrilik asit konsantrasyonunda azırlanan 2 kopolimerden MBA çapraz bağlı olan kopolimerin daha düşük su tutma kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Tablo IV.19. da kopolimerlerin 2 saat sonundaki su tutma kapasiteleri verilmiştir.

MBA çapraz bağlı kopolimerlerin, çapraz bağ bulunmayan kopolimerlere göre daha düşük su tutma yüzdesine sahip olduğunu ve su tutma deneylerinde süre arttırıldığında daha dayanıklı olduğunu bulduk. Literatürde bu yönde bir çalışma göremedik.

İpek-akrilik asit ve ipek-etilakrilat kopolimerlerinin su tutma yüzdeleri karşılaştırılmış ve ipek-akrilik asit kopolimerinin daha fazla su tuttuğu görülmüştür.

Temas açısı testinde de ipek-akrilik asit kopolimerinin ipek-etil akrilat kopolimerine göre daha hidrofilik karakterde olduğu görülmüştür. Bu sonuç su tutma deneylerinden elde edilen sonucu desteklemektedir.

İpek-akrilik asit kopolimerlerinin daha fazla su tutmasını biz, akrilik asit yapısındaki hidroksil grubunun su molekülleri ile yaptığı hidrojen bağlarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bununla ilgili literatürde çalışma görmedik. Yaptığımız çalışmanın literatüre katkı sağlayacağı düşüncesindeyiz.

KAYNAKLAR

- [1] Mark, H.; Witby, G.S.: “Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances”, Interscience New York, USA, **(1940)** 112.
- [2] Flory, P.J.:” Principles of Polymer Chemistry”, Cornell Univ. Press, Ithaca New York, USA, **(1953)** 23.
- [3] Staudinger, H.; Schneiders, J.: “Textbook of Polymer Science”, John Wiley & Sons, Inc. New York and London, **(1962)** 310.
- [4] Baysal, B.: “Polimer Kimyası”, O.D.T.Ü. , Ankara, Türkiye , **(1994)** 6.
- [5] Başer, İ.: “Elyaf Bilgisi”, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye **(1997)**.
- [6] Başer, İ.: “Tekstil Teknolojisi”, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye **(1997)** .
- [7] Lungren , H.P. and Ward , W.H.: “The Keratins” in Ultrastructure of Fibres, Academic Press- New York , **(1963)** 39.
- [8] Fraser, R.D.B. , Macrae , T.P. Rogers, G. E.: “Keratins – their composition, structure and biosynthesis” , C.C. Thomas-Springfield, USA **(1997)** 10-13.
- [9] Pauling L. , Corey R. B. , Bronson H. R.: “ α -Helical and β -sheet conformations of polypeptide chains”, *Proc. Nac. Acad. Sci. USA*, 37 **(1951)** 205.
- [10] Needles H. L.: “Textile Fibers , Dyes , Finishes and Processes” , California, USA, **(1886)** 58-61.
- [11] Atasoy, N.: “İmperial Otoman silk and velvets”, TEB İletişim ve Yayıncılık, İstanbul, **(2001)**
- [12] Rıza, A.: “İpek Yolu”, A.Üniv. Dil-Tarih-Coğrafya Fakültesi Yayınları, Ankara, **(1981)**.
- [13] Can, A.: “Miladi Dönem Öncesi Orta Asyada İpek”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniv. Eğitim Fakültesi, Ankara, Türkiye **(1992)**.
- [14] http://en.wikipedia.org/wiki/Antheraea_polyphemus.htm (Erişim Tarihi: Mayıs **2008**).
- [15] http://en.wikipedia.org/wiki/Antheraea_pernyi.htm (Erişim Tarihi: Mayıs **2008**).

- [16] Lyovushkina, S.: “Silk Road Art and Archaeology(4)” ‘On the history of Sericulture in Central Asia, The Institute of Silk Road Studies, Kamakura, Japan (1995)
- [17] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bursa/%C4%B0pek%C3%B6ce%C4%9Fi-Enstit%C3%BCs%C3%BC.htm> (Erişim Tarihi:Ekim 2008)
- [18] Başkaya, S.; Fıratlı, Ç.: “Ichinoje (japon) erekeme (yerli) dut yapraklarıyla beslenen bombyx mori türü ipek böceklerinin koza özellikleri”, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniv. Fen. Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (1995).
- [19] <http://www.ziraibilgiler.com> (Erişim Tarihi: Şubat 2008).
- [20] http://en.wikipedia.org/wiki/Bombyx_mori.htm (Erişim Tarihi:Mayıs 2008).
- [21] http://veteriner.selçuk.edu.tr/not_soru/ipek.htm(Erişim Tarihi:Ekim 2008)
- [22] http://www.tekstilokulu.com/forum/forum_posts.asp?TID=192 (Erişim Tarihi:Ekim 2008)
- [23] Dölen, E.: “Tekstil Tarihi”, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye (1992).
- [24] İpekböcekçiliği Araştırma Enstitüsü, Koza ve İpek Teknolojisi. Bursa. Türkiye, (1979)
- [25] Sadov,F.; Korechagin, A.; Mattetsky,A: “Chemical Technology of Fibrous Materials”,Translated From The Russian by N. Chernyshova. MIR, Publishers, Moscow. (1978)
- [26] Nadiger,G.; Bhat, N.; Padhye, M.: “Investigation of amino acid Composition in the Crystalline Region of Silk Fibroin”. *Journal of Applied polymer Science*, 30, (1985) 221-225
- [27] Robson, M.: “Silk: Composition, Structure and Properties. Handbook of Fiber Science and Technology”, Vol. IV, *Fiber Chemistry. Ed.* Menhachem Levin and Eli M.Pearce. Marcel Pecker Inc.New York, USA (1985)
- [28] Brown, A.E. and Menkart J., Physical, Chemical and Mechanical Properties of Protein Fibers. Ultrastructure of Protein Fibers. Ed. Borasky Rubin. Academic Press. NewYork (1963).

- [29] Peters, R.H., Silk: Textile Chemistry of Fibers. Chapter II. Elsevier Publishing Company. London (1963).
- [30] Marsh, R.E., Corey, R.B. and Pauling, L., An Investigation of the Structure of Silk Fibroin. *Biochem, et Biophysica Acta*, 16, (1955) 1-33
- [31] Bhat, N.H. and Nadiger, G.S., Crystallinity in Silk Fibers: Partial and Studies. *Journal of Applied Polymers Science*. 25, (1980) 921-932.
- [32] Warwicker, J.O.. The Crystal Structure of Silk Fibroin Cryst. 7, (1954) 565-573
- [33] Frey-Wyssilng, A.; Mühlethaler, K.: *Ultrastructural Plant Cytology*, E. Publishing Company, London (1965).
- [34] Yazıcıoğlu G.:“İpek Fibroinin Kimyasal ve Kristalin Yapısı ” *Tekstil ve Mühendis* 38, (1993) 73-77
- [35] Tarakçıoğlu I.: “Tekstil Kimyası 1” , (1983) 1-45.
- [36] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bombycidae.htm> (Erişim Tarihi:Ekim 2008)
- [37] Mohanty, N.; Pradhan, B.; Das, H.: “Grafting vinyl monomers on silk fibres—I. Graft copolymerization of methyl methacrylate on silk by tetravalent cerium ion”, *European Polymer Journal*,, No. 5, (1983) 415-418
- [38] Das AM.; Saikia CN. , Hussain S. : “ Property modification of antheraea assama silk fibre through graft copolymerization ”, *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 27, (2002). 194-198.
- [39] Kh. U. Usmanov, K.; Valiev, A.; Saidaliev, T.; Muratov, A.: “Synthesis and properties of graft copolymers of vinyl fluoride on natural silk” *Polymer Science USSR* 20, (1966). 1363-1371
- [40] Zahran, M.K.; Rehan, M.F.: “Grafting of Acrylic Acid onto Flax Fibers Using Mn(IV)-Citric Acid Redox System”, *J.App. Pol. Sci.*, 102 (2006) 3028-3036.
- [41] Korematsu A, Furuzuno T, Yasuda S, Tanaka J, Kishida A.: “Nano scaled hydroxyapatite/ polymer composite” *Journal of Materials Science- Materials in Medicine* 16 (1) (2005) 67- 71.
- [42] Prachayawarakorn J.; Kyratsamee W.: “ Dyeing properties of bombyx mori silks grafted with methyl methacrylate and methacrylamide ” *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2) 15, (2006) 1169-1175

- [43] Misra, B.N.; Rawat, B.R.: “Grafting onto Wool XXV. Effect of Acids on γ -Radiation-Induced Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Wool Fiber”, *J. Polym. Sci.*, 23 (1985) 307.
- [44] Chen GQ.: “The structure of the silk fibers grafted with diethylene glycol dimethacrylate”, *Acta Polymerica Sinica*, 3, (2002) 379-384
- [45] Varma, D.S.; Narasimhan, V.J.: “Thermal Behavior of Graft Copolymers of Cotton Cellulose and Acrylate Monomers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16 (1972) 3325
- [46] Ojah R, Zhao HP, Ling TL, Zhaou X.: “The thermal properties of silk fibers modified with diethylene glycol dimethacrylate”, *Acta Polymerica Sinica* (6), (2003) 902-905
- [47] Song Y., Jin Y., Wei DQ., Sun J.: “Graft copolymerization of methyl methacrylate onto silk sericin initiated by ceric ammonium nitrate” *Journal of Macromolecular Science Part A*, 43 (6), (2006) 899-907
- [48] Korshak V.; Mozgova, K.; Yegorova, Y.: “Synthesis of graft copolymers—XI. The grafting of vinyl copolymers onto silk and wool”, *2 Vyskmolekulyarnye Soyedineniya*, 11, (1962) 1631-1636
- [49] Misra, B.N.; Chauhan, G.S.; Rawat, B.R.: “Grafting onto Wool. XXVIII. Effect of Acids on Gamma-Radiation Induced Graft Copolymerization of Ethylmethacrylate onto Wool Fiber”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42 (1991) 3223.
- [50] Kameda T.; Tsukada M.: “Structure and thermal analyses of MMA-grafted silk fiber using DSC and C-13 solid-state NMR”, *Macromolecular Materials and Engineering* 14, (2006) 877-882
- [51] Das, A.; Saikia CN.: “Grafting vinyl monomers onto silk fibers”, *Indian Journal of Chemical Technology* 9, (2002) 41-46
- [52] Rajani K.; Samal, C. N.; Nanda, S.C.; Satrusallya, B.L.: “Grafting vinyl monomers on silk fibres—I. Graft copolymerization of methyl methacrylate on silk by tetravalent cerium ion”, *Journal of Applied Polymer Science* (1983) 1311-1319
- [53] Karmakar S.; Mandal S.; Das K.; Sadhukhan D.; Ghosh S., Mana R.: “Weighting of silk by graft copolymerization technique”, *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 27 (2): (2002) 171-178

- [54] Madakbaşı, S.; Fırat, Y.: “Selülozun Metil Metakrilat ile Graft Kopolimerizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen. Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (1992).
- [55] Fırat, Y., Madakbaşı, S., Pekel, T.: “Selülozun Metil Metakrilat ile Graft Kopolimerizasyonu”, *Polimer 92, II. Türkiye-Azerbeycan Polimer Sempozyumu*, O.D.T.Ü., Ankara (1992).
- [56] Abdurrahmanoğlu, S.; Fırat, Y.: “Bazı Vinil ve Akril Monomerlerle Selüloz ve Nişastanın Graft Kopolimerizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (1999).
- [57] Hernandez A. L. ; Santos C. V. ; Icaza M.: “Grafting of methyl methacrylate onto natural keratin” *E-Polymers*, 16 (2003) 1-11.
- [58] Tirişoğlu D. T. , Fırat Y, “Nişastanın Radikal Graft Kopolimerizasyonu” *Doktora Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2006)
- [59] Sood, D.S.; Rawat, B.R.; Misra, B.N.: “Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate by Use of Chromium Acetyl Acetate-Perchloric Acid System, Effect of Tertiary Butyl Hydroperoxide”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30 (1985) 135
- [60] İridağ, Y; Kazancı, M.: “ Preparation and characterization of *Bombyx mori* silk fibroin and wool keratin”, *J Appl Pol. Sci.*, 100 (2006) 4260-4264.
- [61] Kojima, K.; Iwabuchi, S.; Koichi Kojima.: “ Graft polymerization of methacrylamide onto wild silk fibers treated with an alkaline solution” *Polymer Letters*, 9, (1971) 25-29
- [62] Hebeish, A.; Mehta, P.C.: “Cerium Initiated Grafted of Acrylonitrile onto Cellulosic Materials”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12 (1968) 1625.
- [63] Kawahara, Y.: “ Graft polymerization of methacrylamide onto wild silk fibers treated with an alkaline solution” *J. Macromol. Sci.- Phys.*, B 38 (4), (1999) 471-478
- [64] Tirişoğlu, T.; Fırat, Y.: “Nişastanın Bazı Vinil ve Akril Monomerlerle Graft Kopolimerizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2000).

- [65] Abdurrahmanoğlu, S.: “ Selüloz ve Dekstranın Akrilatlarla Kopolimerizasyonu”, *Doktora Tezi*, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005).
- [66] Shukla, J.S.; Sharma, G.K.: “Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Wool Initiated By Ceric Ammonium Nitrate-Thioglycolic Acid redox Couple in Presence of Ar.IV”, *J. Polym. Sci. A(25)* (1987) 595.
- [67] Chen GQ.: “The structure of the silk fibers grafted with diethylene glycol dimethacrylate”, *Acta Polymerica Sinica*, 3, (2002) 379-384
- [68] Ramadan AM., Mosleh S., Gwish SM.: “Weighting and improvement of silk properties”, *Journal of Applied Polymer Science* 93 (4) (2004) 1743-1747
- [69] El-Gendy, E. H.; El-Shanshoury , I. A.: “ Kinetics study of radiation-grafting of acrylic acid, acrylonitrile, and their mixture onto wool fabric”, *J. Appl. Pol. Sci.*, 102 (2006) 4328-4340
- [70] Das A.; Saikia CN.: “Propication of antheraea assama silk fibre throug graft copolymerizationerty modif”, *Indian Journal of fibre & Textile research* 9 (1): (2002) 194-198
- [71] Chen GQ.: “The structure of the silk fibers grafted with diethylene glycol dimethacrylate”, *Acta Polymerica Sinica*, 3, (2003) 902-905
- [72] T. Furuzono, K. Ishihara, N. Nakabayashi, Y. Tamada: Chemical modification of silk fibroin with 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine. II. Graft-polymerization onto fabric through 2-methacryloyloxyethyl isocyanate and interaction between fabric and platelets *Biomaterials*, Biomaterials 21 (2000) 327- 333
- [73] Nada, A.; Youssef, M.A.; Ibrahim, A.A.: ”Methyl Methacrylate Grafting onto Cotton Linters”, *Acta Polym.*, 38(1) (1987) 93.
- [74] Masuhiro Tsukada.; Nobutami Kasami.; Giuliano Freddi.: “Structral analysis of methyl methacrylate-grafted silk fibers ” *Journal of Applied Polymer Science*, 50, (1993) 885-890

- [75] Pimanpang S.; Wang, P.; Senkevich J.; Lu.M.: “ Effect of hydrophilic group on water droplet contact on surfaces of acid modified silk and parylene polymers”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* 278 (2006) 53- 59
- [76] Misra B. N. , Mehta K. , Dogra R. , “Grafting onto Wool. VII. Ceric Ion-Initiated Graft Copolymerization of Vinyl Monomers. Comparison of monomer Reactivities” , *J. App. Poly. Sci.*, 25 (1980) 235-241.
- [77] Hiroyuki S.; Oshima K; Tsubouchi, K: “ X-Ray structural of non crystalline regenerated bombyx mori silk fibroin” Hiromi Yamada.: *International Journal of Biological Macromolecules*, 34 (2004) 259- 265.
- [78] Nrusinha P. ;Padhi, S.; Tripathy S.;Jena, S.; Singh, C.: “ Graft polymerization of methyl methacrylate onto silk fibers with Ce-sukrose system ” *Journal of Applied Polymer Science; (28) 5; (1983) 1811-1813*
- [79] Tsukada, M.; Giuliano Freddi.; Shiozaki, H.; Noriko Pusch.: “ Changes in physical properties of methacrylonitrile grafted silk fibers ” *Journal of Applied Polymer Science (49) 4 (1993) 593-598*
- [80] Samal, S.; Sahu, G.: “ Grafting Vinyl Monomers onto Wool Fibers. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Wool Fibers Using Vanadyl acetyl Acetonate Complex”, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 29 (1984) 2007
- [81] Zhong Guangxiang; Zhuo Dunwen; Jin Xiaoyan.: “ The radiation-induced solid phase graft copolymerization of NMA onto naturel silk fabric” *Phys. Chem.* 40, 1 (1992) 71-74
- [82] Bashar, A.; Mubarek A.; K. M. Idriss Ali.: “Modification of cotton, rayon and silk fibers by radiation induced graft co-polymerization ” *Radiat. Phys. Chem.* 45,(1995) 753- 759;
- [83] Hebeish, A.; Bendak, A.; Kantouch, A.: “Grafting of Wool with Vinyl Monomers by Using Trichloroacetic Acid-Bis(Acetonylacetonato)-Copper(II) Cocatalyst”, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 15 (1971) 2733.
- [84] Mohanty, A.K.; Misra, M.; Pattnaik, D.; Tripathy, P.C.: ” Ce (IV)-N-Acetylglycine Initiated Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Chemically Modified Pineapple Leaf Fibers”, *Polym. – Plast. Technol. Eng.*, 35(3) (1996) 403.

- [85] Liouni, M.; Touloupis, C.; Hadjichristidis, N.; Karvounis, S.; Varriano-Marston E.: "Graft Copolymerization of Methacrylates onto Wool Fibers", *J.App. Pol. Sci.*, 45 (1992) 2199-2205.
- [86] Mohanty, A.K.; Misra, M.; Pattnaik, D.; Tripathy, P.C.: "Ce (IV)-N-Acetylglycine Initiated Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Chemically Modified Pineapple Leaf Fibers", *Polym. – Plast. Technol. Eng.*, 35(3) (1996) 403.
- [87] Varma, D.S.; Narasimhan, V.J.: "Thermal Behaviour of Graft Copolymers of Cotton Cellulose and Acrylate Monomers", *Journal of Applied Polymer Science*, 16 (1972) 3325.
- [88] Ingram, P.; Williams, J.L.; Stannet, V.; Andrews, M.W.: "Radiation Grafting of Vinyl Monomers to Wool. III. Location of the Grafted Polymer", *J. Pol. Sci.: Part A-1*, 6 (1968) 1895-1912.
- [89] Guo- qiang Chen, Tie- ling Xing, Cai- rong Huang ve Xiang Zhou: *Chinise Journal of Polymer Science* Vol. 21 No.I, (2003), 51- 56
- [90] Turkey, G.M.;Badran, A.S.:“ Preparation,characterization and somphysical properties of polypropylene/poly(methylacrylate)-grafted glass wool composites ”, *J.Appl.Pol.Sci.*, 87, (2003) 723-732.
- [46] Ojah R, Zhao HP, ing TL, Zhaou X.: “ The thermal properties of silk fibers modified with diethylene glycol dimethacrylate”, *Acta Polymerica Sinica* (6), (2003) 902-905
- [59] Shu- quan Chang.; Bin Kang.; Yaa- dog- Dai.; Da Chen.: “A novel route to synthesize CdS quantum dots on the surface of silk fibers via gamma-radiation” *Materials Letters*; 62 (2008) 3447-3449.
- [91] Song Y., Jin Y., Wei DQ., Sun J.: “ Graft copolymerization of methyl methacrylate onto silk sericin initiated by ceric amonium nitrate”*Journal of Macromolecular Science Part A*, 14 (2), (2006) 169-174
- [92] Das, A. ; Saikia CN.: “Grafting vinyl monomers onto silk fibers”, *Indian Journal of Chemical Technology* 9, (2002) 41-46
- [93] Wielage, B.; Lampke, Th.; Marx, G.; Nestler, K.; Starke, D.: “Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetric Analysis of Natural Fibres and Polypropilene”, *Thermochimica Acta*, 337 (1999) 169-177.

- [94] Elangovan, V. J.; Saccubai, S.: “Thermal Properties of Wool-g-Poly (Methyl Methacrylate) Copolymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45 (1992) 1823 - 1830.
- [95] Abdurrahmanoğlu, S.: “Selüloz ve Dekstranın Akrilatlarla Kopolimerizasyonu”, *Doktora Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005).
- [96] Misra, B. N.; Mehta, I.K.; Sood, D.S.: “Characterization of Wool Graft Copolymers”, *J.App. Pol. Sci.*, 34 (1987) 167-176.
- [97] Tirişoğlu, T. D. : “Nişastanın Radikal Graft Kopolimerizasyonu”, *Doktora Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2006).
- [98] Meng X. Y.: “Chemical and Mechanical Properties of Butyl Methacrylate Grafted Wool Fiber”, *J. App. Pol. Sci.*, 91 (2004) 3813.
- [99] Fernandez, M.J.; Fernandez, M.D.; Casinos, I.; Guzman, G.M.:” Thermal Behavior of Cellulosic Graft Copolymers. I. Cotton Grafted with Vinyl 40
- [100] Özpınar, C. D. : “Yün Üzerine Bazı Akrilatlarla Graft Kopolimerizasyon”, *Doktora Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2008).
- [101] Po, R.: “Water Absorbent Polymers: A Patent Survey”, *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C34(4) (1994) 604.
- [102] Clark, A.H.; Ross-Murphy, S.B.: “Structural and Mechanical Properties of Biopolymer Gels”, *Advanced Polymer Science*, 83 (1987) 57.
- [103] Ferry, J.D.: “Structure and Rheology of Fibrin Networks. In Biological and Synthetic Polymer Networks”, Kramer, O.; Ed.: Elsevier Applied Science, London, (1988) 41.
- [104] Lee, K. Y.; Mooney, D. J.: “Reversibly cross-linked hydrogels”, Patent US 6,790,840, (2004).
- [105] Okay, O.: “Polimerik Malzemelerin Bugünü ve Yarını”, www.kimya.itu.edu.tr/okay/Davetli_okay.pdf (Erişim Tarihi:Haziran 2005).
- [106] Chen, J.; Jo, S.; Park, K.: “Polysaccharide Hydrogels for Protein Drug Delivery”, *Carbohydrate Polymers*, 28 (1995) 69.
- [107] Osada, Y.; Gong, J.P.; Tanaka, Y.: “Polymer Gels”, *Journal of Macromolecular Science, Part C-Polymer Review C(44)* (2004) 87-112.

- [108] Peppas, N.A.; Wood, K.M.; Blanchette, J.O.: “Hydrogels for Oral Delivery of Therapeutic Proteins”, *Expert Opinion on Biological Therapy*, 4(6) (2004) 881.
- [109] Omidian, H.; Rocca, J.G.; Park, K.: “Advances in Superporous Hydrogels”, *Journal of Controlled Release*, 102(1) (2005) 3.
- [110] Eisenberg, S.R.: “The Kinetics of Chemically Induced Nonequilibrium Swelling of Articular Cartilage and Corneal Stroma”, *Journal of Biomedical Engineering*, 109 (1987) 79-89.
- [111] Sudipto, K.; Aluru, R.; Johnson, B.; “Equilibrium Swelling and Kinetics of pH-Responsive Hydrogels: Models, Experiments, and Simulations”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 11(2002) 544-555.
- [112] Ratner, B.D.; Miller, I.F.: “Interaction of Urea with Poly (2-hydroxyethyl Methacrylate) Hydrogels”, *J. Polym. Sci.: Part A-1*, 10 (1972) 2425.
- [113] Ranby, B.; Sundström, H.: “Graft Copolymerization onto Native Cellulosic Fibers Using Mn³⁺ Initiation”, *Eur. Polym. J.*, 19 (1983) 1067.
- [114] Karlsson, J.O.; Gatenholm, P.: “Preparation and Characterization of Cellulose-Supported HEMA Hydrogels”, *Polymer*, 38(18) (1997) 4727.
- [115] Karlsson, J.O.; Andersson, M.; Berntsson, P.; Chihani, T.; Gatenholm, P.: “Swelling Behavior of Stimuli - responsive Cellulose Fibers”, *Polymer*, 39(16) (1998) 3589.
- [116] Athawale, V.D.; Rathi, S.C.: “Synthesis and Characterization of Starch-Poly (methacrylic acid) Graft Copolymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66 (1997) 1399.
- [117] Leeder J. D ; Pratt A. J. ; Watt I. C.: “Wool-polymer systems: Effect of vinyl polymers on water absorption”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26 (1981) 4193-4205.
- [118] Karlsson, J.O.; Gatenholm, P.: “Cellulose Fibre-supported pH-sensitive Hydrogels”, *Polymer*, 40 (1999) 379.
- [119] Vázquez, B.; Goni, I.; Gurruchaga, M.; Areizaga, J.; Valero, M.; Guzman, G.: “Cerium Ion Consumption in Graft Copolymerization of Methacrylonitrile / Methacrylate Mixtures onto Amylomaize” *Macromol. Chem.*, 193 (1992) 2189.

- [120] Castellano, I.; Pascual, B.; Vázquez, B.; Goni, I.; Gurruchaga, M.: “Graft Copolymerization of Different Mixtures of Acrylic Monomers on Amylopectin. Swelling Behavior”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54 (1994) 577.
- [121] Kabra, B.G.; Gerhke, S.H.; Hwang, S.T.; Ritschel, W.A.: “Modification of the Dynamic Swelling Behavior of Poly (2- hydroxyethyl methacrylate) in Water “, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42 (1991) 2409.
- [122] Nagarajan, S.; Srinivasan, K.S.V.: “ Efficiency of Ceric-ions for oxidation and Polymerization” *A Review, Macromolecul Chemistry, Physic*, C38(1) (1998) 53-76.
- [123] Reddy, G.V.R.; Muthulakshmi, A.; Evangelin,D.; Rajendran, P.: “Aqueous polymerization of ethyl acrylate initiated by ceric ion-reducing agent systems in nitric acid medium”, *Polymer International*, 50(3) (2001) 354-359.
- [124] Tripp, J.A.; Svec, F.; Frechet, J.M.: “Grafted macroporous polymer monolithic disks: a new format of scavengers for solution-phase combinatorial chemistry”, *Journal of Comb. Chemistry*, 3(2) (2001) 216-223.
- [125] Rahman, L.; Silong, S.; Zin, W.M.; Rahman, Z.; Ahmad, M.; Haron, J.: “Graft copolymerization of methyl acrylate onto sago starch using ceric ammonium nitrate as an initiator”, *Journal of Applied Polymer Science*, 76 (4) (1999) 516-523
- [126] Pourjavadi, A.; Mahdavinia, G. R.; Zohuriaan-Mehr, M. J.; Omidian, H.: “Modified Chitosan. I. Optimized Cerium Ammonium Nitrate-induced Synthesis of Chitosan-g-Polyacrylonitrile”, *Journal of Applied Polymer Science*, 88(8) (2003) 2048-2054.
- [127] Tripp, J., Svec, F.; Frechet, J. M. J. “Solid-phase acylating reagent in new format: macroporous polymer discs”, *J. Combinatorial Chem.*, 3 (2001) 604-611
- [128] Domschke, A.M.; Francis, V.M.: “Porous Hydrogels”, *United States Patent*, 6,897,271, Mayıs 24, (2005).
- [129] Mülazim, Y; Güngör , A.: “ Bor içeren ve UV ışınları ile sertleştirilebilen yüzey kaplama malzemelerinin hazırlanması”, *Yüksek Lisans tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2008).

- [130] Saikia, C.N.; Ali, F.: “ Graft copolymerization of methyl methacrylate onto high α -cellulose pulp extracted from Hibiscus sabdariffa and gmelina arborea”, *Bioresource Technology*, 68 (1999) 165.
- [131] Kuwabara, S.; Kubota, H.:”Water-Absorbing Characteristics of Acrylic Acid- Grafted Carboxymethyl Cellulose Synthesized by Photografting”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60 (1996) 1965.
- [132] Pouchert, C.J.: “The Aldrich Library of Infrared Spectra”, 3 th Ed., Aldrich Chemical Company, Inc., Wisconsin, USA, (1981) 1580A-B, 1582F-G.
- [133] Princi, E.; Vicini, S.; Pedemonte, E.; Mulas, A.; Franceschi, E.; Luciano, G. ; Trefiletti, V.: “ Thermal Analysis and Characterization of Cellulose Grafted With Acrylic Monomers”, *Thermochimica Acta*, 1 (2004) 1-7.
- [134] Güngör, A.: Kişisel Görüşme (M.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi) (2010)
- [135] Koz, M.: Kişisel Görüşme (M.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi) (2008)
- [136] Dumitriu, S.; Vidal, P.F.; Chornet, E.: “Hydrogels based on Polysaccharides”, In: Dumitriu, S., editor: “Polysaccharides in medicinal applications”, New york: Marcel Dekker, (1996) 133.
- [137] Quinn, F.X.; Kampff, E.; Smyth, G.; McBrierty, V.J.: “Water in hydrogels” *Macromolecules*, 21 (1988) 3191.
- [138] Vazquez, M.B.; Goni, I.; Gurruchaga, M.; Valero, M.; Guzman G.M.: “A Study of the Graft Copolymerization of Methacrylic Acid onto Starch Using the H_2O_2/Fe^{++} Redox System”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 27 (1989) 595-603

ÖZGEÇMİŞ

Emin AKÇAY, 1977 yılında İstanbul Bakırköy’de doğmuş, ilk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamlamıştır. Haziran 1999’ da Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden mezun olmuştur. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı’ nda 1999 yılında başladığı “Yün Üzerine Akrilatların Graft Kopolimerizasyonu” adlı yüksek lisans tezini 2002 yılında tamamlamış ve program 1.’ si olarak mezun olduktan sonra aynı yıl içinde Fizikokimya Programı’na Doktora öğrencisi olarak kabul edilmiştir. Halen özel bir eğitim kurumunda yönetici olarak görev yapmaktadır.